

# **Modulare Synthese neuer Pyridin-*N*-Oxid-Liganden – Darstellung von Komplexen und deren Einsatz in der Katalyse**

Dissertation zur Erlangung  
des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



vorgelegt von  
**Alexander Tereshchenko**  
aus Mirgorod (Ukraine)

**Regensburg 2010**

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. O. Reiser

Promotionsgesuch eingereicht am: 26.01.2010

Promotionskolloquium am: 15.02.2010

Prüfungsausschuß:

Vorsitz:	Prof. H.-A. Wagenknecht
1. Gutachter:	Prof. O. Reiser
2. Gutachter:	Prof. B. König
3. Prüfer:	Prof. R. Winter

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2005 bis Februar 2010 am Lehrstuhl Prof. Dr. O. Reiser, Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg.

Herrn Prof. Dr. O. Reiser danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und seine Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit.





# Inhaltsverzeichnis

<b>A. Einleitung</b>	<b>1</b>
A.1 Zweizentren-Katalyse	1
<i>A.1.1 Natürliche Zweizentren-Katalysatoren (Enzyme)</i>	3
<i>A.1.2 Unnatürliche Zweizentren-Katalysatoren</i>	10
A.2 Problemstellung und Ziel dieser Arbeit	19
<b>B. Hauptteil - Entwicklung des Ligandensystems</b>	<b>20</b>
B.1 Biomimetische Modellsysteme der zweikernigen Enzyme	20
B.2 Ausgewählte zweizählige Liganden in der asymmetrischen Synthese	25
B.3 Aufbau des Ligandensystems	27
<i>B.3.1 Grundstruktur</i>	27
<i>B.3.2 Variationsmöglichkeiten</i>	29
<b>C. Synthese der Liganden</b>	<b>31</b>
C.1 Sauerstoff-verbrückte Liganden	31
<i>C.1.1 Retrosynthetische Betrachtung</i>	31
<i>C.1.2 Brückenbaustein</i>	32
<i>C.1.3 Oxazolinbaustein</i>	33
<i>C.1.4 Kupplung der Bausteine zum Liganden</i>	34
C.2 Stickstoff-verbrückte Liganden	36
<i>C.2.1 Retrosynthetische Betrachtung</i>	36
<i>C.2.2 Pyrrolidinfragmente. Amide</i>	38
<i>C.2.3 Benzimidazolhaltige Pyrrolidinfragmente</i>	39
<i>C.2.4 Kupplung der Bausteine zum Liganden</i>	41
<i>C.2.5 Funktionalisierung der anderen Liganden</i>	42
<b>D. Strukturelle Charakterisierung der Metallkomplexe</b>	<b>45</b>
D.1 Darstellung der Metallkomplexe	45
D.2 $[\text{Zn}(\text{LO-Ox})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2\text{MeCN}$	46
D.3 $[\text{Mn}(\text{LO-Ox})_2\text{H}^+](\text{ClO}_4)_3\text{MeCN}$	51
D.4 $\text{Li}_2(\text{LN-SPro})_2\text{H}_2\text{O}$	55
<b>E. Katalysen</b>	<b>59</b>

E.1 Oxidation aliphatischer CH-Bindungen	59
<i>E.1.1 Allgemeine Vorbemerkung</i>	59
<i>E.1.2 Durchführung der Katalysen</i>	61
E.2 Oxidation benzyllischer CH-Bindungen	64
<i>E.2.1 Allgemeine Vorbemerkung</i>	64
<i>E.2.2 Durchführung der Katalysen</i>	65
E.3 Oxidation von Sulfiden	68
<i>E.3.1 Allgemeine Vorbemerkung</i>	68
<i>E.3.2 Durchführung der Katalysen</i>	70
E.4 Addition von Nitromethan an Acetophenon	73
<i>E.4.1 Allgemeine Vorbemerkung</i>	73
<i>E.4.2 Durchführung der Katalysen</i>	74
E.5 Reduktion von Acetophenon	78
<i>E.5.1 Allgemeine Vorbemerkung</i>	78
<i>E.3.2 Durchführung der Katalysen</i>	79
E.6 Oxidative Kupplung von $\beta$ -Naphthol	81
<i>E.6.1 Allgemeine Vorbemerkung</i>	81
<i>E.6.2 Durchführung der Katalysen</i>	84
<b>F. Zusammenfassung</b>	<b>86</b>
<b>G. Experimenteller Teil</b>	<b>91</b>
G.1 Allgemeine Vorbemerkungen	91
<i>G.1.1 Analytische und apparative Methoden</i>	91
<i>G.1.2 Verwendete Chemikalien</i>	92
G.2 Darstellung der Liganden	94
<i>G.2.1 Darstellung des Brückenbausteins und seiner Vorstufen</i>	94
<i>G.2.2 Darstellung des Oxazolinfragmentes und seiner Vorstufen</i>	97
<i>G.2.3 Darstellung der Pyrrolidinfragmente und ihrer Vorstufen</i>	100
<i>G.2.4 Kupplung der Liganden</i>	111
G.3 Durchführung der Katalysen	125
<i>G.3.1 Oxidation von Cyclohexan</i>	125
<i>G.3.2 Oxidation von Ethylbenzol</i>	126

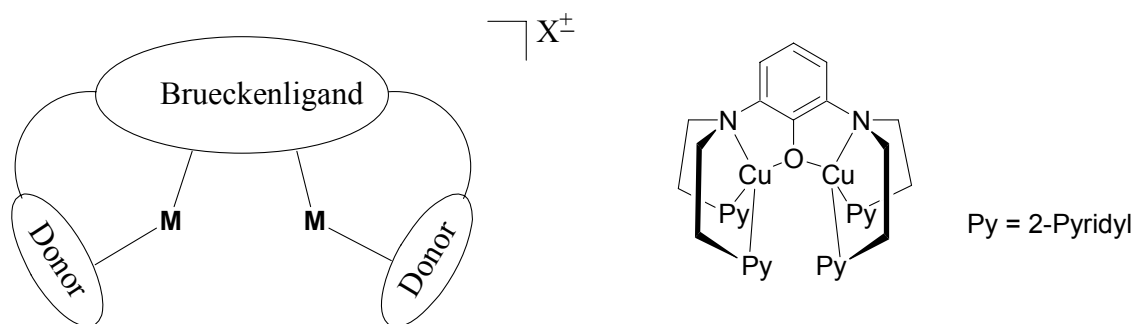
<i>G.3.3 Oxidation von Phenylmethylsulfid</i>	127
<i>G.3.4 Addition von Nitromethan an Acetophenon</i>	128
<i>G.3.5 Reduktion von Acetophenon</i>	128
<i>G.3.6 Oxidative Kupplung von <math>\beta</math>-Naphthol</i>	129
<b>H. Spektrenanhang</b>	<b>130</b>
<b>I. Röntgenographische Daten</b>	<b>169</b>
I.1 Röntgenstrukturanalyse von 47-Zn	169
I.2 Röntgenstrukturanalyse von 47-Mn	177
I.3 Röntgenstrukturanalyse von 49b	190
<b>J. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>196</b>
<b>K. Publikationen</b>	<b>197</b>
<b>L. Curriculum Vitae</b>	<b>198</b>
<b>M. Danksagung</b>	<b>199</b>



## A. Einleitung

### A.1 Zweizentren-Katalyse

Zahlreiche Katalysatoren bestehen aus einem Reaktionszentrum, in der Regel ein Übergangsmetallion, in einer geeigneten Ligandenumgebung. Während des Ablaufs der Katalyse wird das Substrat und/oder das Reagenz an das Übergangsmetall gebunden und entsprechend der Ligandenumgebung positioniert. Diese bevorzugte räumliche Ausrichtung der Reaktanten begünstigt Wechselwirkungen, die zur Bildung des Produkts führen. Häufig sind auch Systeme, bei denen zwei oder mehrere Reaktanden an ein Reaktionszentrum gebunden werden und durch diese Aktivierung schnell und selektiv miteinander reagieren. (Zweizentren-Katalyse). Vor allem das Interesse an dinuklearen Komplexen ist in den letzten Jahren gestiegen. In diesen Zweikernkomplexen sind zwei Metallionen über einen gemeinsamen Brückenliganden verbunden. Zusätzliche Donoren mit koordinationsfähigen Atomen an den Seitenarmen des Ligandengrundgerüsts stabilisieren die zweikernigen Komplexe durch den Chelateffekt (Abbildung-1). Dadurch wird auch die Ausbildung von Koordinationspolymeren verhindert.



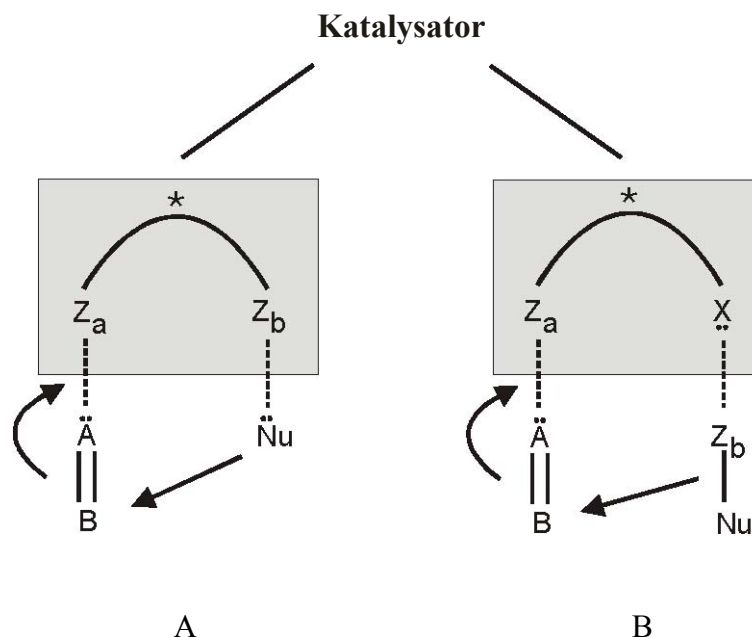
**Abbildung A-1:** Allgemeine Struktur chelatstabilisierter Bimetallkomplexe (links) und ein Beispielkomplex von Karlin *et al.* (rechts).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> K. D. Karlin, J. C. Hayes, Y. Gultneh, R. W. Cruse, J. W. McKown, J. P. Hutchinson, J. Zubita, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 106, 2121.

Das Interesse an diesen Verbindungen ist häufig in Synergie-Effekten begründet. Zunehmend werden auch neue Phänomene beschrieben, die kein Gegenstück im Reaktionsverhalten einkerniger Komplexe haben.

In Zweizentren-Katalysen spielen die beiden beteiligten Metallionen verschiedene Rollen bei der Aktivierung der beiden Reaktionspartner und durch deren effektives Zusammenspiel ist eine hochselektive Reaktionswirkung zu beobachten. Folgende zwei Klassen (Abbildung A-2) kann man dabei unterscheiden:

- Katalysatoren vom Typ **A**, die in ihrer Struktur zwei Metalle enthalten und nach jedem Katalysezyklus erneut zur Verfügung stehen. Zwischen diesen beiden Lewis-aciden Zentren ( $Z_a$  und  $Z_b$ ) können die Reaktanden ( $A=B$ ,  $Nu$ ) koordiniert und ausgerichtet werden.
- Katalysatoren vom Typ **B**, die in ihrer Struktur ein Lewis-acides ( $Z_a$ ) und ein Lewis-basisches Zentrum ( $X$ ) enthalten. Ein zweites Lewis-acides Zentrum ( $Z_b$ ) wird durch einen Reaktionspartner eingebracht und ist Teil des primären Reaktionsprodukts.<sup>2</sup>



**Abbildung A-2:** Klassifizierung der Zweizentren-Katalyse (  $Nu$  = Reaktanten;  $Z_a$ ,  $Z_b$  = Lewis-acide Zentren;  $X$  = Lewis-basisches Zentrum)

<sup>2</sup> H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2489.

### A.1.1 Natürliche Zweizentren-Katalysatoren (Enzyme)

Die Anordnung des bimetallischen Bestandteils innerhalb eines Komplexes kann auch ein kooperatives Verhalten der beiden Metallzentren bezüglich der Aktivierung und Umsetzung von Substratmolekülen bewirken. So finden sich in vielen hocheffizienten biologischen Systemen bimetallische Komplexe im aktiven Zentrums. Redoxaktive Enzyme wie die Catechol-Oxidase (Cu/Cu), die Tyrosinase (Cu/Cu), aber auch hydrolytisch arbeitende Enzyme wie die Urease (Ni/Ni) oder Hydrolasen (Zn/Zn) bzw. Sauerstoff-transportierende Proteine wie Hämerythrin (Fe/Fe) und Hämocyanin (Cu/Cu) bedienen sich zweier Metallzentren.<sup>3,4,5</sup> Die beiden Metallionen in den aktiven Zentren dieser Enzyme werden durch das Ligandengerüst - in diesem Fall die Proteinmatrix - in einer Distanz gehalten, die zwar keine direkte Wechselwirkung zwischen den Metallzentren, jedoch eine über Liganden vermittelte elektronische „Kommunikation“ und ein kooperatives Verhalten gegenüber Substratmolekülen zulässt. Der Abstand der beiden Metallzentren variiert in natürlichen Systemen zwischen 2.7 und 4.5 Å.<sup>6</sup>

Ein Schwerpunkt der Erforschung kooperativer Wechselwirkungen in bimetallischen Systemen hat zum Ziel, ein besseres Verständnis der Reaktionsmechanismen dieser hocheffizienten Bimetall-Enzyme zu erlangen. So versucht man auf der Grundlage eines vereinfachten Komplexsystems die Funktionsweise innerhalb hochkomplexer Enzyme besser zu verstehen. Als Modelle für derartige komplizierte Proteinsysteme dienen vergleichsweise einfache Strukturen. Dennoch gelingt es vielfach, die strukturellen Vorgaben aktiver Zentren von natürlichen Katalysatoren auf eine einfache biomimetische Modellverbindung zu übertragen. Lippard *et al.* gelang beispielsweise mittels eines geeigneten Liganden die Umgebung der beiden Metallzentren einer natürlichen  $\beta$ -Lactam-Hydrolase nachzubilden (Abbildung A-3). Der bimetallische Zinkkomplex in Abbildung A-3 zeigt, wie sein natürliches Vorbild, katalytische Aktivität, wenn auch mit geringerem Umsatz.<sup>7</sup>

---

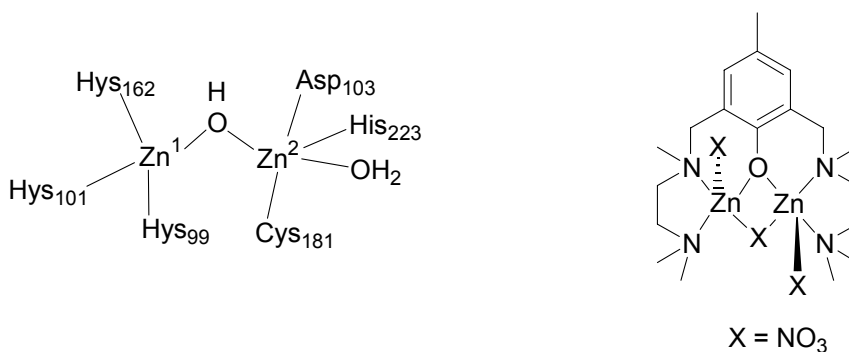
<sup>3</sup> D. Voet, J. G. Voet, in *Biochemie*, 1. korr. Nachdruck der 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1994**.

<sup>4</sup> W. Kaim, B. Schwederski, in *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart **1995**.

<sup>5</sup> A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghard, in *Handbook of Metalloproteins*, Vol. 1, 2, Wiley, Weinheim **2001**.

<sup>6</sup> H. Bertagnolli, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 771.

<sup>7</sup> N. V. Kaminskaia, B. Spingler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6555.



**Abbildung A-3:** Schematische Darstellung des aktiven Zentrums einer  $\beta$ -Lactam-Hydrolase (links) (*Bacillus fragilis*) im Vergleich zum Modellkomplex.

Versuche, das natürliche bimetallische Konzept der Zweizentren-Katalyse auch auf synthetische Reaktionsprozesse zu übertragen, sind in Ansätzen erfolgreich.<sup>8,9,10,11</sup> Die Steuerung des Zusammenwirkens der beiden Metallzentren auf molekularer Ebene ist jedoch weitgehend unerforscht.

Die Effizienz solch einer Zweizentren-Katalyse sei anhand des in Bakterien, Pilzen, zahlreichen Pflanzen und einigen Invertebraten vorkommenden Enzyms Urease verdeutlicht. Die Urease katalysiert die Hydrolyse des Zellgiftes Harnstoff zu Kohlendioxid und Ammoniak. Die 1995 von *Jabri et al.*<sup>12</sup> veröffentlichte Röntgenstruktur der Urease aus *Klebsiella aerogenes* ermöglichte es, ein Modell zum Mechanismus dieser Reaktion zu postulieren.<sup>13</sup>

Wie in Abbildung-4 aufgezeigt, besteht das aktive Zentrum der Urease aus zwei über ein N-carboxyliertes Lysin<sup>217</sup> miteinander verbundenen Nickel-Atomen (Entfernung Ni/Ni = 3.5 Å). Eines der Nickel-Atome (als Ni-1-Atom bezeichnet) besitzt eine freie Koordinationsstelle, woran sich Harnstoff mit seiner Carbonylgruppe binden kann. Eine benachbarte acide Seitenkette ( $\epsilon$ -Stickstoffatom von His<sup>219</sup>; als A<sup>H</sup> dargestellt) polarisiert die Carbonylgruppe und ermöglicht so, dass ein Hydroxidion vom zweiten Nickelzentrum (als Ni-2-Atom bezeichnet) effektiv an das Carbonyl-C-Atom addiert wird. Die Bildung des Hydroxidions erfolgt durch Deprotonierung des am Nickel-2-Atoms koordinierten Wassermoleküls durch eine benachbarte basische Seitenkette

<sup>8</sup> G. Suss-Fink, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 67.

<sup>9</sup> H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2339.

<sup>10</sup> G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 7, 1455.

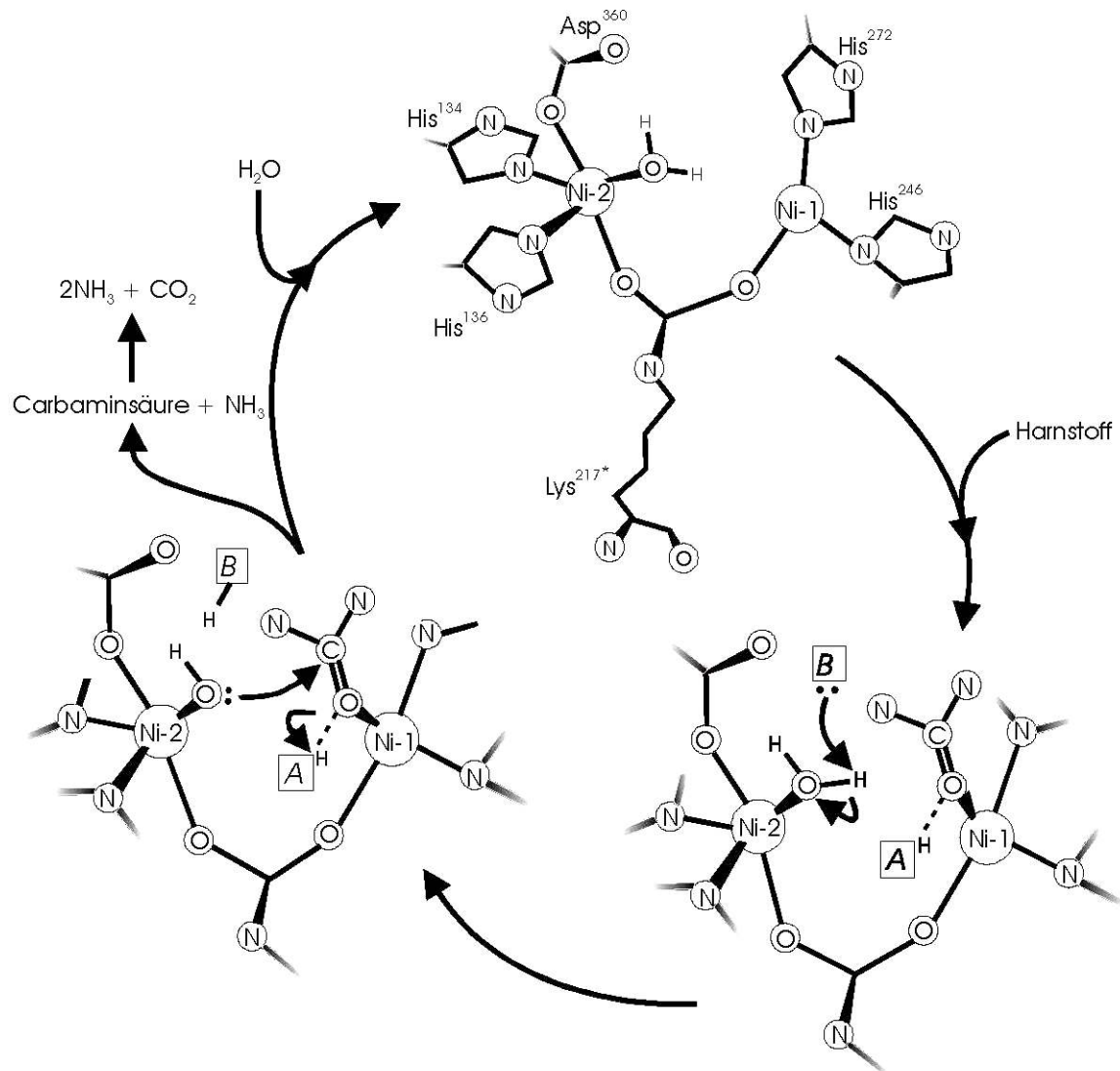
<sup>11</sup> M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, 106, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1236.

<sup>12</sup> E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus, *Science* **1995**, 268, 998.

<sup>13</sup> S. J. Lippard, *Science* **1995**, 268, 996.



(His<sup>320</sup>, als B: dargestellt). Die so gebildete Carbaminsäure dissoziiert ab und zerfällt in CO<sub>2</sub> sowie in das vom Bakterium benötigte NH<sub>3</sub>. Durch das Zusammenspiel der beiden Nickelzentren kann die Hydrolysegeschwindigkeit um den Faktor 10<sup>14</sup> gesteigert werden.



**Abbildung-4:** Möglicher Zweizentren-Mechanismus der Hydrolyse von Harnstoff durch die Urease aus *Klebsiella aerogenes* nach Lippard<sup>14</sup>; A<sup>H</sup> acide Seitenkette; B: basische Seitenkette.

Die Natur hat für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoff exzellente Katalysatoren in Form von Metalloenzymen entwickelt.<sup>15</sup> Bei diesen Hydroxylierungen spielen eisenhaltige Biomoleküle häufig eine wichtige Rolle.

<sup>14</sup> S. J. Lippard, *Science* **1995**, 268, 996.

<sup>15</sup> a) A. L. Feig, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 759;

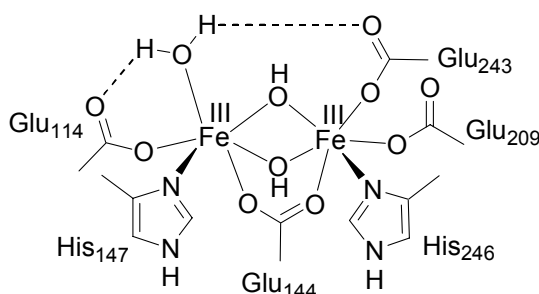
b) B. J. Wallar, J. D. Libscomb, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2625;

c) L. Que Jr., R. Y. N. Ho, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2607;

d) L. Que Jr., in: J. Reedijk, E. Bouwman (Eds.), *Bioinorganic Catalysis*, 2<sup>nd</sup> Ed., New York: Marcel Dekker, **1999**, 269.

Grundsätzlich verlaufen Enzym-katalysierte Reaktionen selektiv, mit großer Effizienz und außerdem unter milden Bedingungen. Das deutet darauf hin, dass sich die Arbeitsweise der Enzyme von den traditionellen industriellen Prozessen, bei denen hohe Temperaturen und Drücke erforderlich sind, deutlich unterscheiden muss. Gerade deshalb weckt die Entwicklung von biomimetischen Katalysatoren großes Forscherinteresse, sowohl um die Reaktivität der Enzyme zu erreichen, als auch um Einblicke in den Mechanismus der Enzym-katalysierten Reaktion zu gewinnen. Die meisten Arbeiten konzentrierten sich zunächst auf die Darstellung von Häm-enthaltenden Katalysatoren als Mimetika für den Wirkmechanismus der Häm-Enzyme.<sup>16</sup> Mit wachsendem Verständnis für die Wirkungsweise von Nichthäm-Enzymen wird auch verstärkt auf dem Gebiet der Nichthäm-enthaltenden Eisenkomplexe für die katalytische Hydroxylierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen geforscht.

Es gibt bereits einige eisenhaltige Enzyme, deren Funktion gut verstanden ist. So überführt zum Beispiel Methan Monooxygenase Methan in Methanol.<sup>16b</sup> Methan Monooxygenase (MMO) besitzt eine Carboxylatreiche zweikernige Eisendomäne als aktives Zentrum.<sup>17,18</sup> (Abbildung A-5)



**Abbildung A-5:** Aktives Zentrum von Methan Monooxygenase (oxidierte Form).

Bindet das Dieisen(II)-Enzym, das aus der oxidierten Dieisen(III)-Form durch Reduktion mit  $\text{NAD(P)H/H}^+$  entsteht, Sauerstoff, so bilden sich nacheinander zwei Intermediate, die beide spektroskopisch charakterisiert wurden: Zuerst Intermediat A,

<sup>16</sup> B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411.

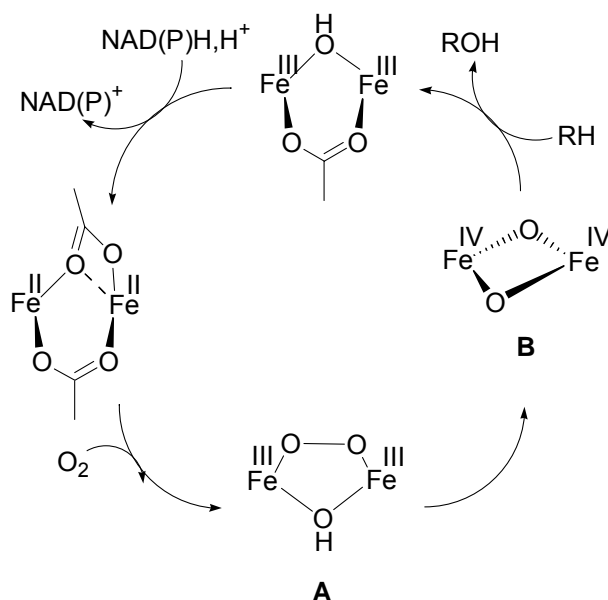
<sup>17</sup> M. Costas, K. Chen, L. Que Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200 – 202, 517.

<sup>18</sup> a) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund, *Nature* **1993**, 366, 537 ;

b) A. C. Rosenzweig, P. Nordlund, P. M. Takahara, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Chem. Biol.* **1995**, 2, 409;

c) N. Elango, R. Radhakrishnam, W. A. Froland, B. J. Wallar, C. A. Earhart, J. D. Libscomb, D. H. Ohlendorf, *Prot. Sci.* **1997**, 6, 556.

dessen Eigenschaften eine ( $\mu$ -1,2-Peroxo)dieisen(III)-Spezies<sup>19</sup> vermuten lassen, und dann Intermediat **B**, das als Dieisen(IV)-Spezies mit einem  $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern<sup>20</sup> beschrieben wird. Experimente zeigten, dass **B** in der Lage ist, Methan zu Methanol zu oxidieren.<sup>21,22</sup> (Abbildung A-6)



**Abbildung A-6:** Vorgeschlagener Katalysezyklus für Methan Monooxygenase.<sup>23</sup>

Zu den gekoppelten zweikernigen Kupferproteinen gehören Hämocyanin, Tyrosinase und Catechol-Oxidase.<sup>24,25</sup> Die zweikernigen Kupfereinheiten in diesen Proteinen sind durch einen verbrückenden Liganden, über den eine direkte Zwei-Elektronen-Reduktion von Disauerstoff ermöglicht wird, stark gekoppelt. Die Tyrosinase katalysiert die *ortho*-Hydroxylierung von Tyrosin (**1**) zu 3,4-Dihydroxyphenylalanin (*L*-DOPA (**2**), Cresolase-Aktivität) und ist in der Lage, dieses anschließend zum *o*-Chinon (**3**) zu oxidieren (Catecholase-Aktivität). Diese Chinone polymerisieren letztlich zu Melaninen, welche wiederum z.B. bei der Wundheilung von Pflanzen eine wichtige

<sup>19</sup> a) K. E. Liu, A. M. Valentine, D. Wang, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, A. Salifoglou, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10174;

b) A. M. Valentine, S. S. Stahl, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3876.

<sup>20</sup> a) S.-K. Lee, J. C. Nesheim, J. D. Lipscomb, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6450;

b) S.-K. Lee, J. C. Nesheim, J. D. Lipscomb, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 21569.

<sup>21</sup> A. C. Rosenzweig, P. Nordlund, P. M. Takahara, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 409.

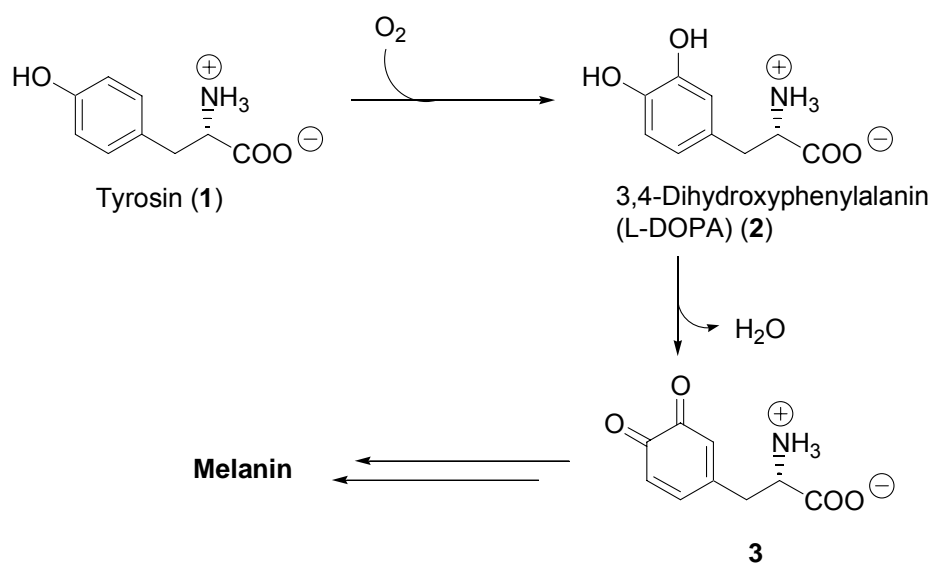
<sup>22</sup> C. Nesheim, J. D. Lipscomb, *Biochemistry* **1996**, *35*, 10240.

<sup>23</sup> M. Fontecave, S. Ménage, C. Duboc-Toia, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 1555.

<sup>24</sup> E. I. Solomon, F. Tuczek, D. E. Root, C. A. Brown, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 827.

<sup>25</sup> E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563.

Rolle spielen, indem sie die Wunde vor weiteren Angriffen durch Insekten schützen (Abbildung A-7). So ist u.a. die Braunfärbung angeschnittener Äpfel auf die Bildung von Melaninen zurückzuführen. Die Catechol-Oxidase katalysiert ausschließlich den zweiten Schritt, die Oxidation von entstandenem 1,2-Diphenol („Catechol“) zum *o*-Chinon. Während die Catechol-Oxidase nur in Pflanzengewebe, einigen Insekten und Crustaceen gefunden wurde, weisen eine große Zahl von Pflanzen, Pilzen, Bakterien, Säugetieren, Crustaceen und Insekten das Enzym Tyrosinase auf.<sup>26</sup>

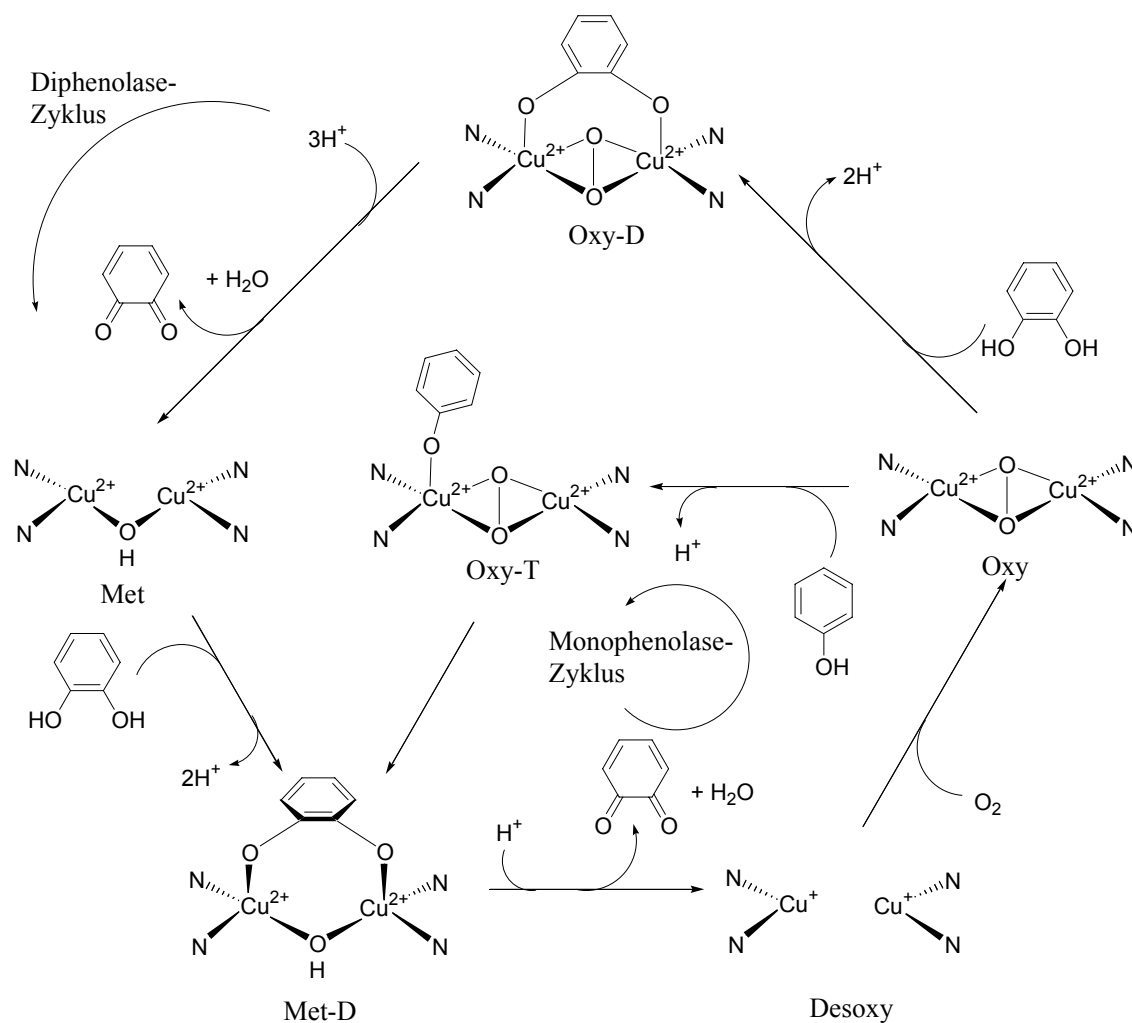


**Abbildung A-7:** Synthese von Melanin aus Tyrosin durch Tyrosinase.

Für den Mechanismus der durch Tyrosinase- bzw. Catechol-Oxidase vermittelten Phenol- und Catecholoxidation durch molekularen Sauerstoff existieren unterschiedliche Vorschläge. Der zuerst von *Solomon et al.* postulierte Mechanismus für die katalytische Aktivität von Tyrosinase ist in Abbildung A-8 dargestellt. Sowohl Cresolase- als auch Catecholase - die *oxy*-Form des Enzyms - kann Phenol oder Catechol umsetzen. Im Cresolase-Zyklus (innerer Kreis) bindet zunächst ein Phenol an die *oxy*-Form und wird unter Bildung der OH-verbrückten *met*-Form des Enzyms *ortho*-hydroxyliert. Das entstandene Catechol kann die Kupferzentren bidentat verbrücken und wird unter Reduktion der *met*-Form zur *deoxy*-Form zum *o*-Chinon oxidiert. Die *deoxy*-Form kann wiederum durch Aufnahme von  $O_2$  zur *oxy*-Form oxidiert werden. Der Catecholase-Zyklus kann sowohl von der *oxy*- als auch der *met*-Form starten.

<sup>26</sup> C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 183.

Nachdem das erste Catechol an die *met*-Form angreift und oxidiert wird, kann nach Bildung der *oxy*-Form ein zweites Catechol anbinden, das unter Rückbildung der *met*-Form ebenfalls zum *o*-Chinon oxidiert. Ein Überschuß von Phenol inhibiert das Enzym, dagegen kann gebildetes Catechol das Phenol vom *met*-Tyrosin wieder verdrängen, wodurch das Enzym wieder in den Katalysezyklus eintreten kann.

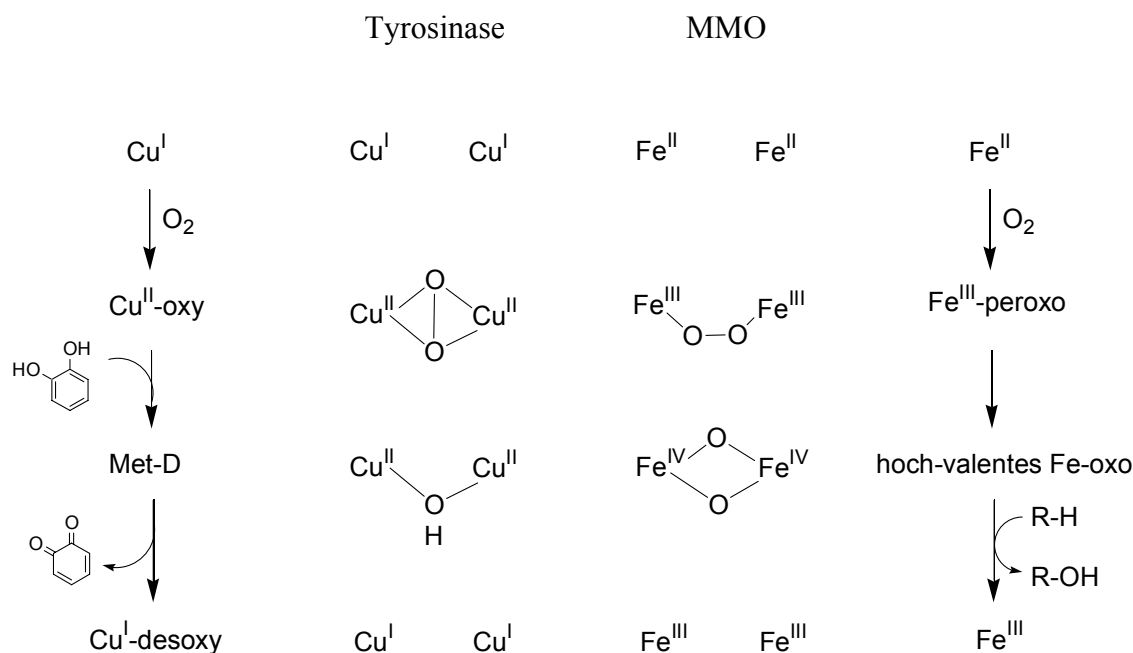


**Abbildung A-8:** Mechanismus der Tyrosinase-Katalyse.<sup>27</sup> Zur Vereinfachung sind die axialen Liganden an den Kupferzentren nicht eingezeichnet.

Abbildung A-9 stellt die auftretenden Intermediate in den Katalysezyklen der zwei Biokatalysatoren Tyrosinase und MMO gegenüber. Kupfer wird während des Katalysezyklus von der Oxidationsstufe (I) auf (II) oxidiert, die beiden (II)-Formen *Oxy* und *Met* sind katalytisch aktiv. Eisen wird entsprechend von der Oxidationsstufe (II) auf

<sup>27</sup> D. E. Wilcox, A. G. Porras, Y. T. Hwang, K. Lerch, M. E. Winkler, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4015.

(III) und abschließend auf (IV) oxidiert, wobei nur der hochvalente (IV)-Zustand fähig ist, Oxidationsreaktion durchzuführen.



**Abbildung A-9:** Vergleich der Reaktionsmechanismen von Tyrosinase und MMO.

### A.1.2 Unnatürliche Zweizentren-Katalysatoren

Auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse sind in den letzten Jahren ebenfalls Ligandensysteme beschrieben worden, die der Klasse der Zweizentren-Katalyse angehören. Besonders eindrucksvolle und vielseitige Ligandensysteme wurden von der Forschungsgruppe *Shibasaki* entwickelt.<sup>28</sup> Diese Hetero-Bimetall-Komplexe bestehen aus einem Zentralmetallatom ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$ ), drei Alkalimetallatomen ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) sowie drei BINOL-Liganden. Sie weisen sowohl basische (über die OM-Einheit) als auch Lewis-saure Eigenschaften (am  $\text{Ln}$ -Zentrum) auf. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte die genaue Struktur dieser  $\text{LnM}$ -BINOL-Komplexe ermittelt werden, die in Abbildung A-10 aufgezeigt ist.

<sup>28</sup> M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1290.

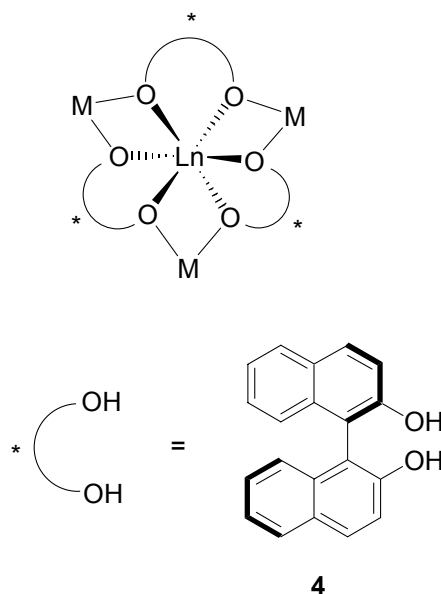


Abbildung A-10: Struktur der LnM-BINOL-Komplexe nach Shibasaki.

Durch geeignete Wahl der beiden Metallzentren Ln und M können verschiedene Reaktionen katalysiert werden.

Frühe Untersuchungen von der Forschungsgruppe um Shibasaki<sup>29</sup> zeigten, dass der La-Li<sub>3</sub>(*R*)-BINOL-Komplex **LLB** in der asymmetrischen Nitroaldolreaktion sehr erfolgreich eingesetzt werden kann (Abbildung A-11). Bei der Umsetzung von Aldehyden **5** mit Nitromethan **6** in THF wurden in Gegenwart von 5 mol-% (*R*)-**LLB** die Nitroaldolprodukte **7** mit bis zu 94% *ee* erhalten. Eine effiziente Anwendung fand die asymmetrische Nitroaldolreaktion in der Synthese von optisch aktiven  $\beta$ -Blockern **8**, die leicht durch reduktive Alkylierung aus den Nitroaldolprodukten **7** in guten Ausbeuten zugänglich sind. Wird der optisch aktive  $\alpha$ -Aminoaldehyd *N*-Phthaloyl-*L*-phenylalanal mit Nitromethan umgesetzt, so kann aus dem Reaktionsprodukt die Aminohydroxysäure Phenylnorstatin erhalten werden, die einen Baustein in der Synthese des HIV-Protease-Inhibitors KNI-272 darstellt.<sup>30</sup>

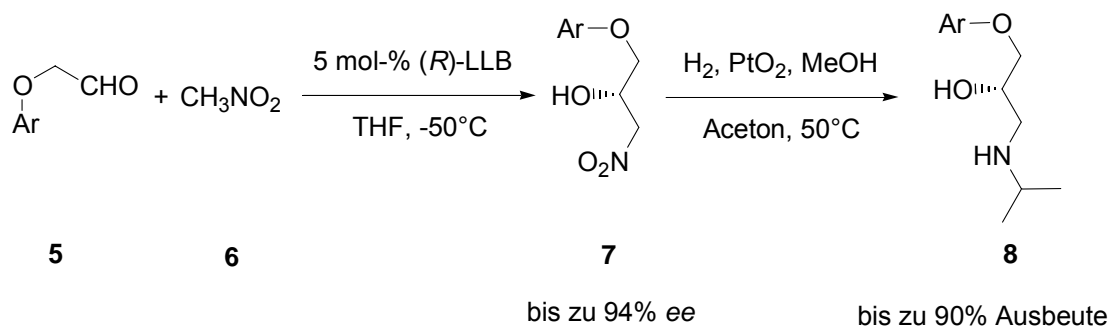
<sup>29</sup> a) H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, K. Tanaka, T. Date, K. Okamura, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10372.

b) H. Sasai, N. Itoh, T. Suzuki, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 855.

c) H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, S. Arai, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2657.

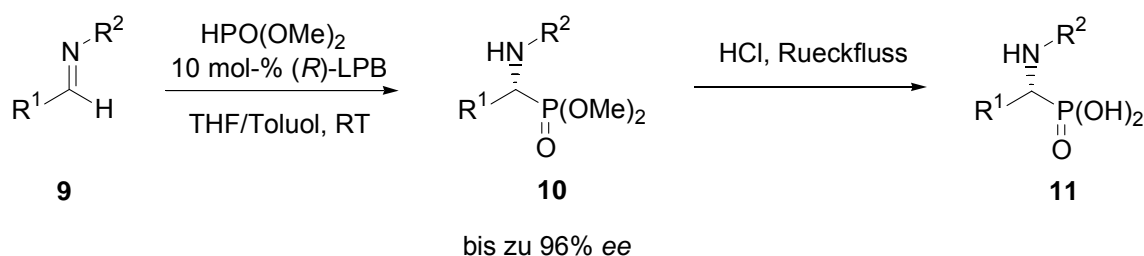
d) H. Sasai, Y. M. A. Yamada, T. Suzuki, M. Shibasaki, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12313.

<sup>30</sup> H. Sasai, W.-S. Kim, T. Suzuki, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6123.



**Abbildung A-11:** Nitroaldol-Reaktionen mit (R)-LLB als Katalysator nach Shibasaki und deren Anwendung in der Synthese von  $\beta$ -Blockern.

Mit dem  $\text{La-K}_3$ -(R)-BINOL-Komplex **LPB** ist es der Forschungsgruppe von Shibasaki ebenfalls gelungen, die erste katalytische asymmetrische Hydrophosphonylierung von Iminen **9** unter Bildung optisch aktiver  $\alpha$ -Aminophosphonate **10** zu entwickeln (Abb. A-12). Unter Verwendung von 10 mol-% des Katalysators in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Toluol wurden die Reaktionsprodukte **10** mit bis zu 96% ee erhalten.<sup>31</sup> Die höchste Enantioselektivität, die bisher bei katalytischen asymmetrischen Hydrophosphonylierungen erreicht wurde, ist bei der Verwendung von Ytterbium als Seltenerdmetall bei der Umsetzung von cyclischen Iminen beobachtet worden. Das gewünschte Phosphitaddukt besaß einen ee-Wert von 98% bei hoher Ausbeute.<sup>32</sup> Auch die Hydrophosphonylierung ist von großem Interesse, da die Reaktionsprodukte **10** durch Hydrolyse mit Salzsäure in die freien  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren **11** überführt werden können, die als Enzyminhibitoren Verwendung finden.<sup>33</sup>



**Abbildung A-12:** Hydrophosphonylierungen von Iminen **9** mit (R)-LPB als Katalysator nach Shibasaki und deren Anwendung in der Synthese von  $\alpha$ -Aminophosphonsäuren **11**.

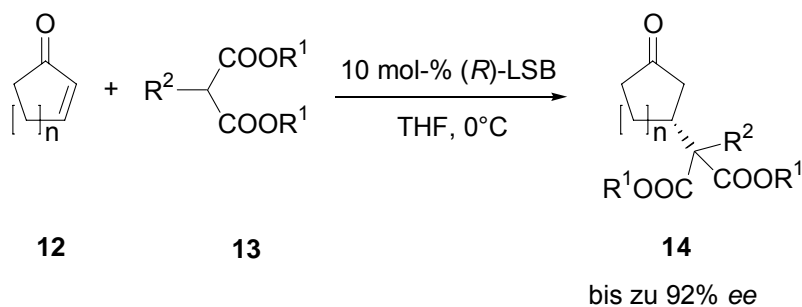
<sup>31</sup> H. Sasai, S. Arai, Y. Tahara, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6656.

<sup>32</sup> H. Groger, Y. Saida, S. Arai, J. Martens, H. Sasai, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9291.

<sup>33</sup> P. Kafarski, B. Lejczak, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, 63, 193.



Eine weitere durch Metall-BINOL-Komplexe katalysierbare Reaktion ist die asymmetrische Michael-Addition von Malonaten **13** an Enone **12** (Abbildung A-13). Obwohl der  $\text{La-Na}_3$ -(*R*)-BINOL-Komplex **LSB** in Nitroaldol-Reaktionen als Katalysator ineffektiv war,<sup>34</sup> kann dieser sehr erfolgreich in der Michael-Addition eingesetzt werden. Die Produkte **14** entstehen in nahezu quantitativen Ausbeuten mit bis zu 92% *ee*.<sup>35</sup>



**Abbildung A-13:** Asymmetrische Michael-Additionen mit (*R*)-**LSB** als Katalysator nach Shibasaki.<sup>35</sup>

Durch Wechsel des zentralen Metallatoms von Lanthan zu Aluminium wurde eine deutlich bessere Selektivität in der asymmetrischen Michael-Addition erreicht. Der  $\text{Al-Li}_3$ -(*R*)-BINOL-Komplex **ALB** lieferte die Michaeladdukte **12** mit Enantiomerenüberschüssen von 91-99% *ee*.<sup>36</sup> Die hohen *ee*-Werte begründet Shibasaki mit der langsameren Protonierung des Aluminium-Enolats aufgrund der höheren Elektronegativität des Aluminiums im Vergleich zu einem Lanthanoid-Enolat. Diese Vermutung lies sich durch Abfangreaktionen mit Aldehyden beweisen. Bei der Reaktion von Cyclopentenon **15**, Methylmalonsäurediethylester **16** und Hydrozimtaldehyd **17** in Gegenwart von 10 Mol-% ALB wurde das Dreikomponenten-Kupplungsprodukt **18** als einziges Isomer mit 91% *ee* erhalten (Abbildung A-14).

<sup>34</sup> H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, K. Tanaka, T. Date, K. Okamura, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10372.

<sup>35</sup> H. Sasai, T. Arai, Y. Satow, K. N. Houk, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194.

<sup>36</sup> T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 103.

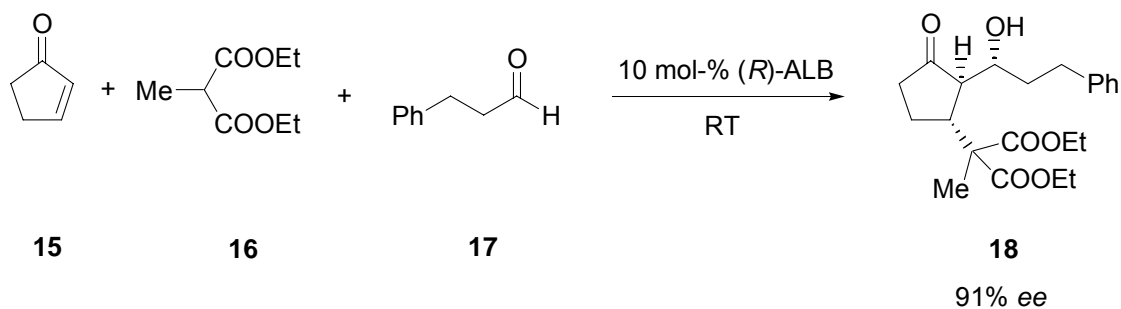
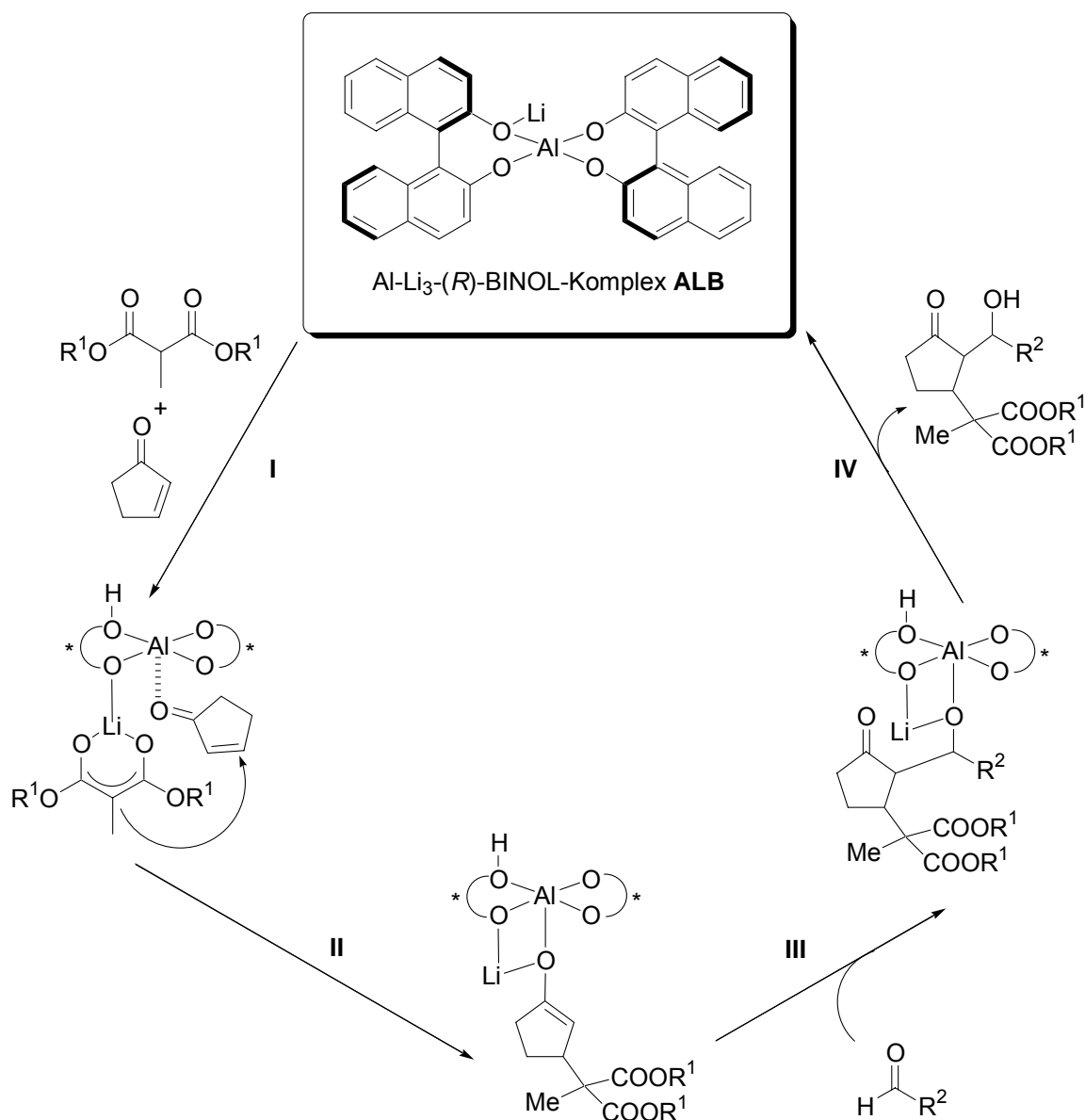


Abbildung A-14: Tandem-Michael-Aldol-Reaktion mit (*R*)-ALB als Katalysator nach Shibasaki.<sup>36</sup>

Mit **LLB** oder **LSB** konnten die Produkte **18** nur in Spuren nachgewiesen werden. Diese Tandem-Reaktion wurde erfolgreich in der katalytischen asymmetrischen Synthese von 11-Desoxy-PGF<sub>1α</sub> angewandt.<sup>37</sup>

Für diese multifunktionellen Hetero-Bimetall-Katalysatoren sei exemplarisch der mögliche Mechanismus nach Shibasaki für die Tandem-Michael-Aldol-Addition zur Verdeutlichung der Zweizentren-Katalyse in Abbildung A-15 veranschaulicht.<sup>39</sup> Dabei ist deutlich die unterschiedliche Funktion und das Zusammenspiel der beiden Metallzentren des **ALB**-Komplexes zu erkennen.

<sup>37</sup> M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1290-1310.

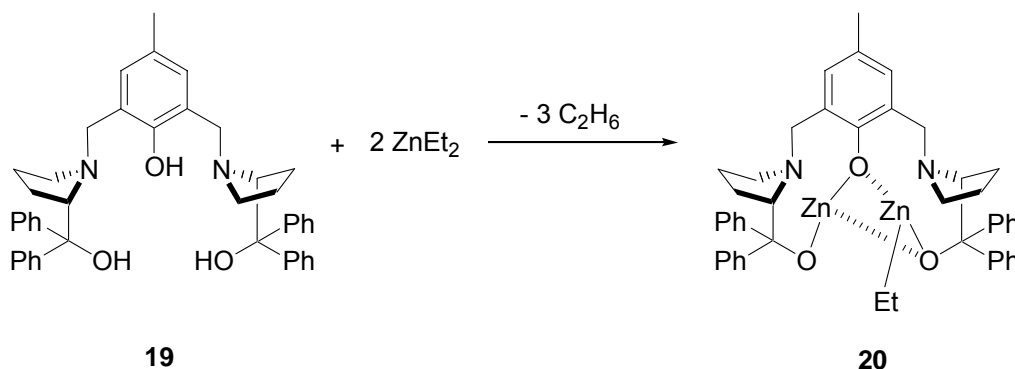


**Abbildung A-15:** Möglicher Mechanismus der  $\text{Al-Li}_3\text{-(R)-BINOL}$ -katalysierten asymmetrischen Tandem-Michael-Aldol-Reaktion nach Shibasaki.

Da die Elektronegativität von Lithium (1.0) kleiner ist als die von Aluminium (1.5), sollte im ersten Schritt das zu übertragende Malonsäurederivat bevorzugt vom Lithium deprotoniert werden und das Lithium-Enolat entstehen. Über ein Lewis-acides Aluminium-Zentrum wird zusätzlich Cyclopentenon **15** am Komplex fixiert und ausgerichtet (**I**). Im nächsten Schritt findet eine enantioselektive Übertragung des Nucleophils auf das Substrat statt (**II**). Das gebildete Aluminium-Enolat bleibt am Katalysator gebunden, so dass die anschließende Aldol-Reaktion ebenfalls mit hoher Selektivität und Ausbeute ablaufen kann (**III**). Das gebildete Alkoxid abstrahiert

schließlich ein Proton und das Drei-Komponenten-Kupplungsprodukt kann unter Rückbildung des ALB-Komplexes abdissoziieren (**IV**). Laut Klassifizierung der Zweizentren-Katalyse (Abbildung A-2) gehören die beschriebenen Hetero-Bimetall-Katalysatoren nach *Shibasaki* zur Klasse **A**.

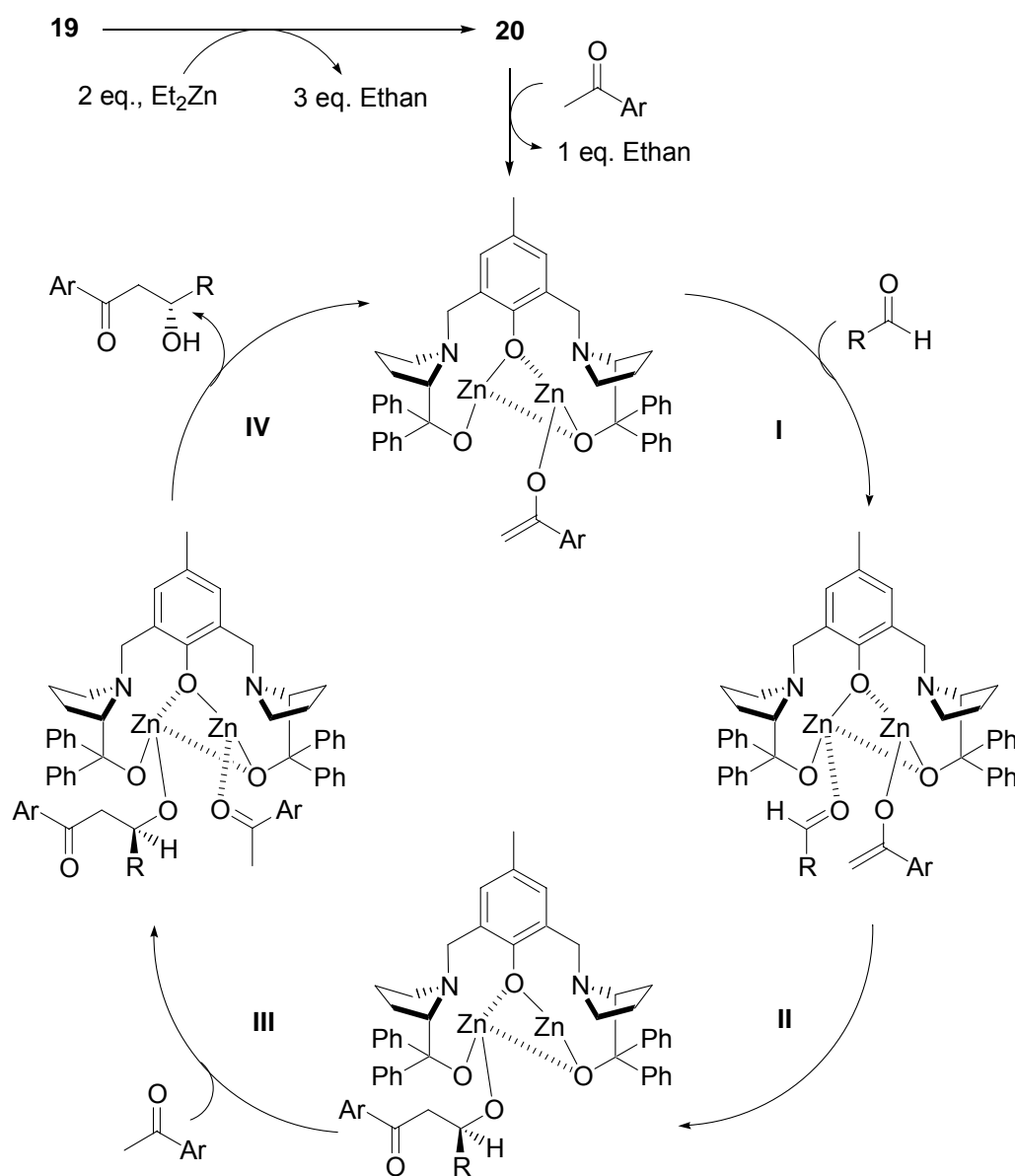
Nachfolgend wird noch ein Beispiel für die Zweizentren-Katalyse aufgezeigt: Die Arbeitsgruppe von *Trost* entwickelte hochwirksame Katalysatorsysteme für die enantioselektive Aldol-Reaktion.<sup>38</sup> Dabei kam der Komplex **20** als Katalysator zum Einsatz, der leicht aus den entsprechenden Liganden **19** und Diethylzink darstellbar ist (Abbildung A-16).



**Abbildung A-16:** Bimetallisches Katalysatorsystem nach *Trost*.<sup>38</sup>

Im ersten Schritt wird ein Arylketon vom Katalysator **20** deprotoniert, wodurch ein Zink-Enolat entsteht (Abbildung A-17). Über ein Lewis-acides Zink-Zentrum wird zusätzlich Aldehyd am Komplex fixiert und ausgerichtet (**I**). Im nächsten Schritt findet eine Aldol-Reaktion mit hoher Selektivität mit bis zu 99% *ee* und hoher Ausbeute statt (**II**). Das gebildete Zink-Alkoholat bleibt am Katalysator gebunden, so dass die anschließende Koordination des Arylketons ablaufen kann (**III**). Das gebildete Alkoxid abstrahiert schließlich ein Proton und das Kupplungsprodukt kann unter Rückbildung des Enolat-Komplexes abdissoziieren (**IV**).

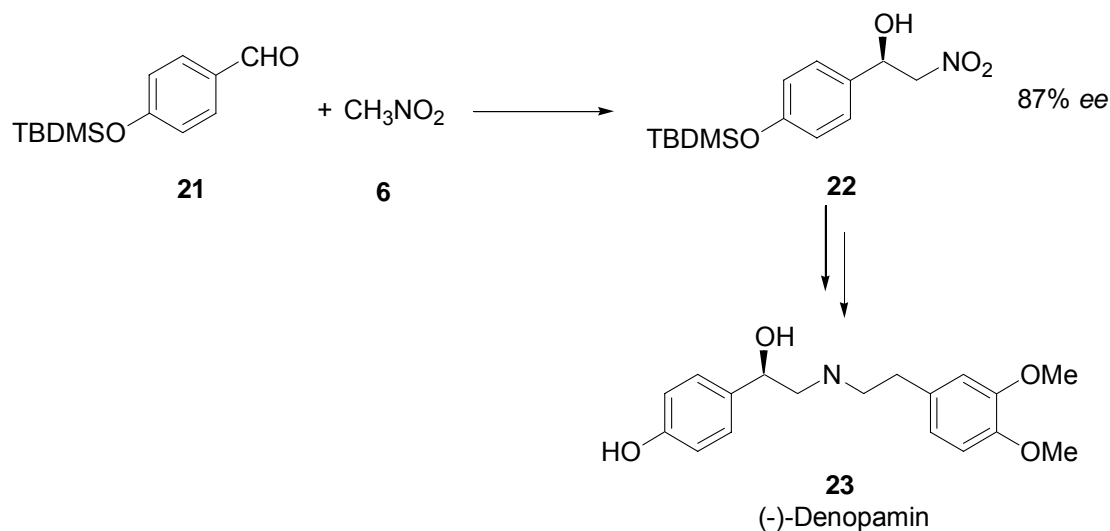
<sup>38</sup> B. M. Trost, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12003.



**Abbildung A-17:** Vorgeschlagener Katalysezyklus für enantioselective Aldol-Reaktionen nach *Trost*.

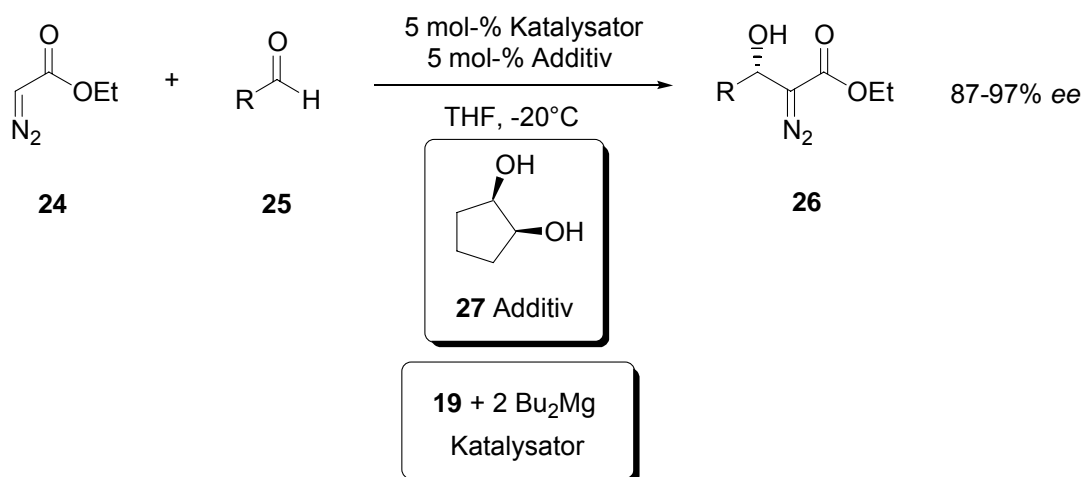
Eine weitere durch Zn-Komplex **20** katalysierbare Reaktion ist die asymmetrische Henry-Reaktion von Aldehyden mit Nitromethan **6**. Die Produkte entstehen in guten Ausbeuten mit bis zu 91% *ee*.<sup>39</sup> Die daraus resultierenden Alkohole stellen nützliche Zwischenprodukte für die enantioselective Synthese von Arzneimitteln dar. So kann durch die Reaktion von *p*-Hydroxybenzaldehyd **21** das (–)-Denopamin **23** in Gesamtausbeute von 43% und in enantiomerenreiner Form erhalten werden (Abbildung 18). Dabei wird das Zwischenprodukt **22** in der Schlüsselstufe mit 87% *ee* dargestellt.

<sup>39</sup> B. M. Trost, V. S. C. Yeh, H. Ito, N. Bremeyer, *Org. Lett.* **2000**, 4, 2621.



**Abbildung A-18:** Asymmetrische Synthese von (-)-Denopamin.

Durch Wechsel der Metallatome von Zink zu Magnesium wurde eine deutlich bessere Selektivität in der asymmetrischen Aldol-Reaktion von Aldehyden **25** mit Diazoester **24** erreicht. Der aus Phenol **19** und  $\text{Bu}_2\text{Mg}$  entstandene Komplex lieferte mit Additiv **27** die Aldoladdukte **26** mit Enantiomerenüberschüssen von 87-97% *ee* (Abbildung A-19).<sup>40</sup> Mit Zn-Komplex **20** läuft diese Reaktion nur mit niedrigen Selektivitäten ab.



**Abbildung A-19:** Asymmetrische Aldol-Reaktion mit Diazoester nach *Trost*.<sup>40</sup>

<sup>40</sup> B. M. Trost, S. Malhotra, B. A. Fried, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1674-1675.

## A.2 Problemstellung und Ziel dieser Arbeit

Die vorgestellten Katalysesysteme und Mechanismen belegen die hohe Wirksamkeit der Zweizentren-Katalyse und sekundärer Bindungstellen an chiralen Liganden. Für die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme, die sich diese Prinzipien zu Nutze machen, ist also darauf zu achten, dass durch funktionelle Gruppen am Katalysatorgrundgerüst zusätzliche Affinitäten zu den Reaktionspartnern geschaffen werden. Außerdem soll durch die vorhandenen funktionellen Gruppen eine große strukturelle Variationsmöglichkeit im Hinblick auf das Katalysator-Design möglich sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue chirale Liganden entwickelt, die sich aufgrund ihrer Strukturbeschaffenheit die oben genannten Prinzipien zu Nutze machen.

Die synthetisierten Liganden wurden bei folgenden asymmetrischen Katalysereaktionen getestet:

- Oxidationsreaktionen von Alkanen und Toluol unter Eisenkatalyse
- Oxidationsreaktionen von Phenylmethyldisulfid unter Eisen- und Kupferkatalyse
- Aldol-Reaktionen von Nitromethan mit Acetophenon
- Reduktionsreaktionen von Acetophenon
- Oxidative Kupplung des  $\beta$ -Naphthols zum 1,1'-Bisnaphthol unter Kupferkatalyse

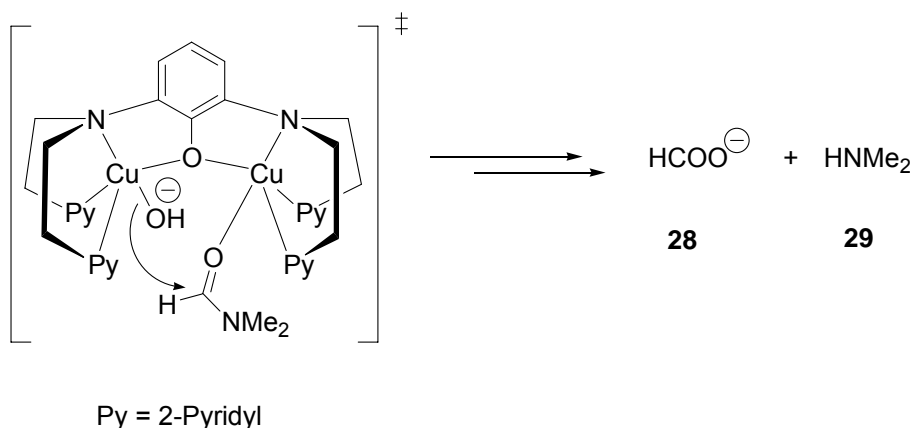
Die selektive Oxidation von aktivierten und nicht aktivierten organischen Substraten stellt nach wie vor eine große Herausforderung dar. Von den zahlreichen, in der Natur vorkommenden, biochemischen Katalysatoren, die dieses Problem bereits mühelos bewältigen, stellen Tyrosinase, Cathechol-Oxydase und Methan Monooxygenase für den organischen Chemiker die interessantesten dar.

## B. Hauptteil - Entwicklung des Ligandensystems

### B.1 Biomimetische Modellsysteme der zweikernigen Enzyme

Diese Arbeit beinhaltet, wie bereits in Kapitel A kurz beschrieben, die Entwicklung modularer Ligandensysteme, die als Analoga von zweikernigen Kupfer- bzw. Eisenenzymen z.B. Tyrosinase und Methan Monooxygenase wirken sollen, sowie der Struktur und Reaktivität des *Trost*-Liganden nachahmen sollen.

Im Jahr 1993 wurde ein biomimetisches Modellsystem auf der Basis zweier  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentren von *Karlin* beschrieben,<sup>41</sup> das die Amidhydrolyse sehr effektiv katalysieren kann. Hier wird die Fixierung und weitere Aktivierung des Amides am Beispiel Dimethylformamid beschrieben, die durch eines der Kupferzentren an der Carbonylgruppe erfolgt, auf das ein Hydroxidion vom zweiten Kupferion übertragen wird (Abbildung B-1). Die Hydrolyse von Dimethylformamid verläuft innerhalb weniger Sekunden. Die unkatalysierte Reaktion findet dagegen bei der Raumtemperatur nicht statt.



**Abbildung B-1:** Biomimetisches System zur Amidhydrolyse nach *Karlin et al.*<sup>41</sup>

<sup>41</sup> a) K. D. Karlin, *Science* **1993**, 261, 701;

b) N. N. Murthy, M. Mahroof-Tahir, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10404;

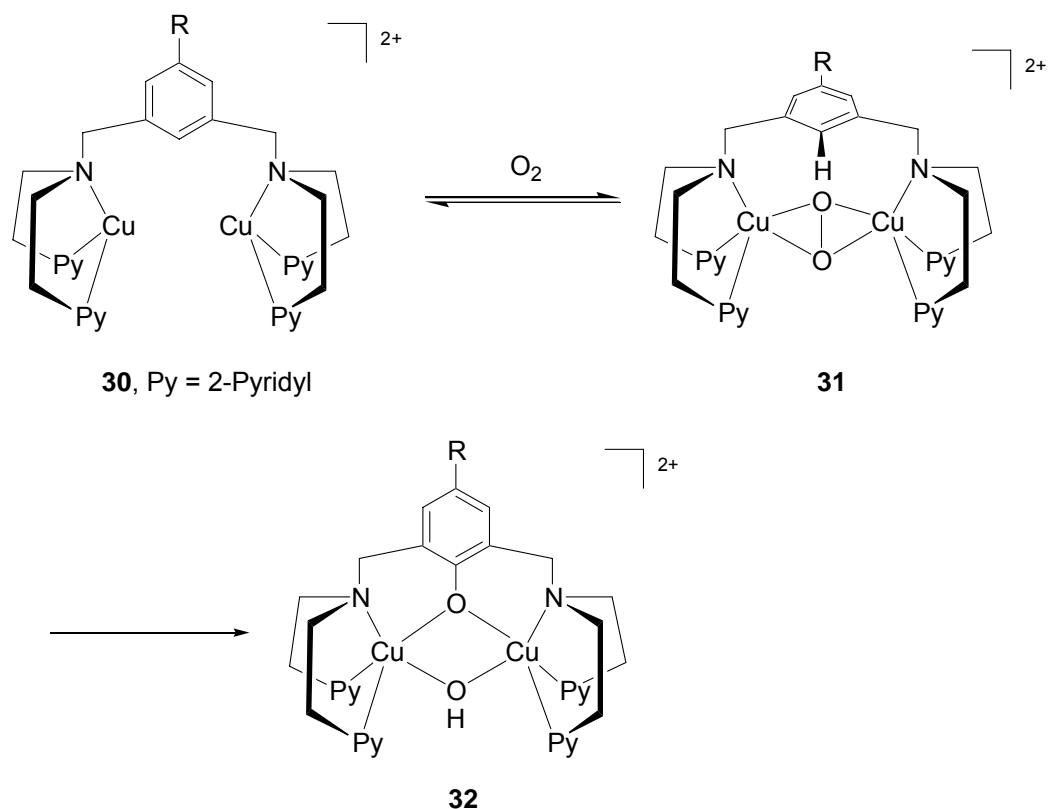
c) M. W. Gobel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1201; *Angw. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1141.



Im folgenden soll näher auf die vielfältigen biomimetischen Ansätze eingegangen werden, mit denen die Funktion von Tyrosinase und Catechol-Oxidase bereits erfolgreich nachgeahmt wurde. Die Aktivierung einer C-H-Bindung durch Kupfer-Disauerstoffkomplexe wurde in letzten Jahren häufig nachgewiesen.<sup>42</sup> Meist wird dabei der Ligand selbst angegriffen, C-H-Aktivierungen bei exogenen Substraten sind aber ebenfalls bekannt.<sup>43,44,45</sup> Eine intramolekulare Hydroxylierung an der 2-Position eines *m*-Xylylfragments zwischen zwei koordinierenden Ligandseitenarmen wird als frühes Beispiel von *Karlin et al.* im Komplex **30** gezeigt (Abbildung B-2).<sup>46,47</sup>

Bei der Umsetzung von **30** mit Sauerstoff entsteht Komplex **31**, welcher aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften als  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxyverbindung charakterisiert und von *Karlin* als Modell für die Tyrosinase vorgeschlagen wurde. Die Hydroxylierung unter Ausbildung des Komplexes **32** wird als elektrophiler Angriff des *side on* gebundenen Peroxids an den aromatischen Ring erklärt.

- 
- <sup>42</sup> a) S. Mahapatra, J.A. Halfen, E.C. Wilkinson, L. Que, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9785;  
b) S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y. Neuhold, T. Palanche, J.A. Halfen, V.G. Young, T.A. Kaden, L. Que, A.D. Zuberbuhler, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6343;  
c) H.V. Obias, Y. Lin, N.N. Murthy, E. Pidcock, E.I. Solomon, M. Ralle, N.J. Blackburn, Y. Neuhold, A.D. Zuberbuhler, K.D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12960;  
d) K.D. Karlin, J.C. Hayes, Y. Gultneh, R.W. Cruse, J.W. McKown, J.P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2121;  
e) L. Casella, M. Gullotti, G. Pallanza, L. Rigoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4221;  
f) R. Menif, A.E. Martell, P.J. Squattrito, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4723;  
g) T.N. Sorrell, M.L. Garrity, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 210;  
h) S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P. L. Holland, W.B. Tolman, L. Que, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 409-411; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 398;  
i) I. Blain, M. Giorgi, I. De Raggi, M. Reglier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 393;  
k) H. Arai, Y. Saito, S. Nagatomo, T. Kitagawa, Y. Funahashi, K. Jitskawa, H. Masuda, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 156.
- <sup>43</sup> L.M. Berreau, S. Mahapatra, J.A. Halfen, R.P. Houser, V.G. Young, W.B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 180; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 207.
- <sup>44</sup> E. Pidcock, H.V. Obias, C.X. Zhang, K.D. Karlin, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7841.
- <sup>45</sup> L. Santagostini, M. Gullotti, E. Monzani, L. Casella, R. Dillinger, F. Tucek, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 519.
- <sup>46</sup> K.D. Karlin, J.C. Hayes, Y. Gultneh, R.W. Cruse, J.W. McKown, J.P. Hutchinson, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2121.
- <sup>47</sup> K.D. Karlin, S. Kaderli, A.D. Zuberbuhler, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 139.



**Abbildung B-2:** Hydroxylierung des Liganden.

Besonders vielfältig ist die Chemie von Bis(μ-oxo)-Kupfer(II)-Komplexen, von denen bekannt ist, dass sie Arene hydroxylieren,<sup>48</sup> Substituenten des Liganden oxidativ unter Bildung von Aldehyden oder Ketonen N-dealkylieren,<sup>49,50</sup> unter Luftausschluss intermolekular H-Atome von 1,4-Cyclohexadien und Benzol unter Bildung der Bis(μ-hydroxo)-Spezies abstrahieren, Phenole dimerisieren,<sup>51</sup> und mit Catecholen zu Monokupfersemichinon-Komplexen reagieren können.<sup>52</sup> Mittlerweile gelang mit einem Bis(μ-oxo)-Dikupfer(II)-Komplex auch die intramolekulare aliphatische Hydroxylierung der Liganden **33a-e** (Abbildung B-3).<sup>53</sup>

<sup>48</sup> P.L. Holland, K.R. Rodgers, W.B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1210; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1139.

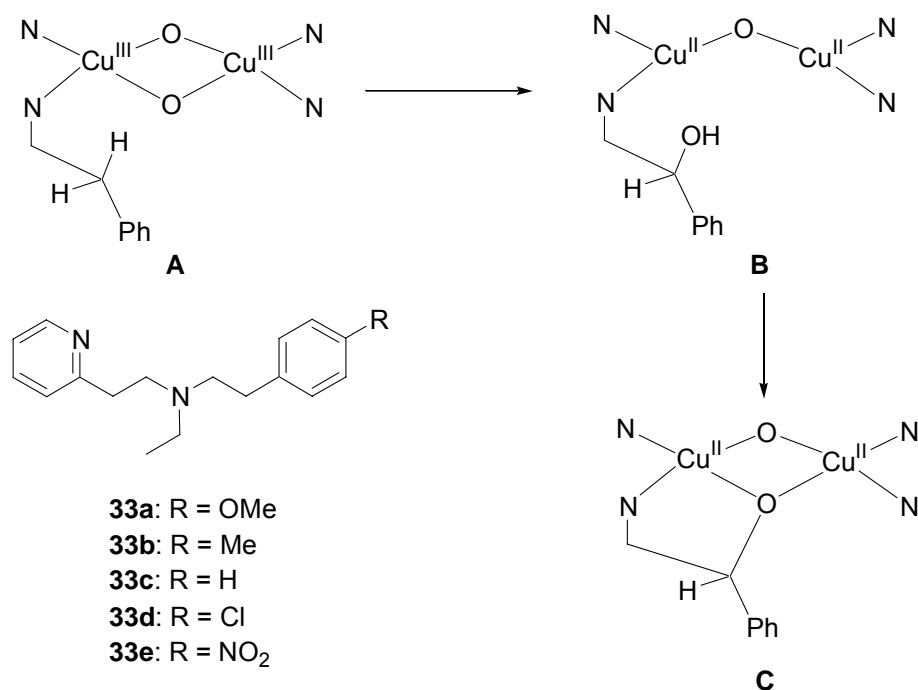
<sup>49</sup> S. Mahapatra, V.G. Young, S. Kaderli, A.D. Zuberbühler, W.B. Tolman, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 125-127; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 130.

<sup>50</sup> W.B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227.

<sup>51</sup> H.V. Obias, Y. Lin, N.N. Murthy, E. Pidcock, E.I. Solomon, M. Ralle, N.J. Blackburn, Y. Neuhold, A.D. Zuberbühler, K.D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12960.

<sup>52</sup> L.M. Berreau, S. Mahapatra, J.A. Halfen, R.P. Houser, V.G. Young, W.B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 180; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 207.

<sup>53</sup> S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P. L. Holland, W.B. Tolman, L. Que, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 409; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 398.



**Abbildung B-3:** Aliphatische Hydroxylierung des Liganden **33a-e**.

Von einer wesentlich größeren Anzahl von zweikernigen Kupferkomplexen ist bekannt, dass sie ausschließlich eine katalytische Catecholase-Aktivität, nicht jedoch eine Cresolase-Aktivität besitzen. Eine exemplarische Auswahl dafür verwendeter Liganden befindet sich in Abbildung B-4. Liganden **34-39**<sup>54,55,56,57,58</sup> bieten zwei Kompartimente zur Ausbildung eines Dikupferkomplexes. Der hierbei verwendete Spacer zwischen den Kompartimenten kann entweder ein nichtfunktionalisierter Aromat (**35**) oder eine aliphatische Kette (**36**) sein. Der Spacer kann aber z.B. auch schon die bei der Catechol-Oxidase vorgefundene Hydroxidbrücke zwischen den Kupferzentren in ähnlicher Weise durch eine Alkoxo- oder Phenoxogruppe zur Verfügung stellen (**37**, **39**). Besonders geeignet als Spacer ist ein Pyrazolkern (**38**), welcher durch seine Diazinfunktion einen Kupfer-Kupfer-Abstand zwischen ca. 3.4 - 4.5 Å vorgibt und damit gute Voraussetzungen für eine kooperative Wechselwirkung zwischen beiden Metallzentren schafft.<sup>59</sup>

<sup>54</sup> E. Monzani, L. Quinti, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, P. Faleschini, G. Tabbi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 553.

<sup>55</sup> E. Monzani, G. Battaini, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Santagostini, L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, P. Zanello, G. Oromolla, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5359.

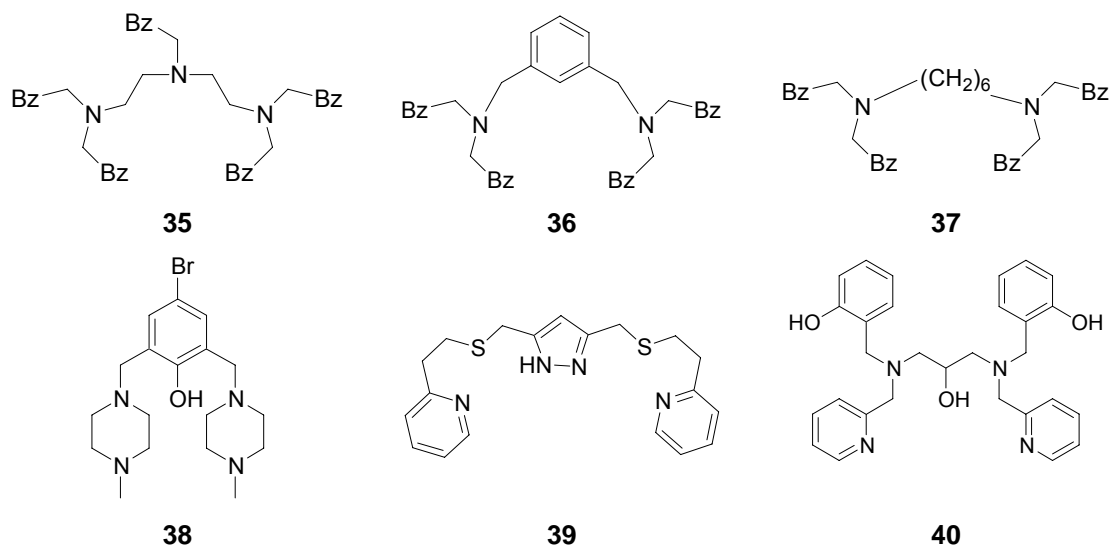
<sup>56</sup> J. Chyn, F.L. Urbach, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 189, 157.

<sup>57</sup> J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3793.

<sup>58</sup> A. Neves, L.M. Rossi, A.J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, C. Wiezbicki, E. Schwingel, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1788.

<sup>59</sup> F. Meyer, S. Beyreuther, K. Heinze, L. Zsolnai, *Chem. Ber./Receuil* **1997**, 130, 605.

Trotz der Vielzahl untersuchter Systeme sind die Zusammenhänge zwischen strukturellen und elektronischen Parametern der Kupferkatalysatoren noch nicht vollständig geklärt. Beobachtet wird eine größere Aktivität zweikerniger Kupferkomplexe im Vergleich zu einkernigen bei einem Kupfer-Kupfer-Abstand  $< 5 \text{ \AA}$ .<sup>60,61</sup>



**Abbildung B-4:** Ausgewählte Ligandsysteme, deren Kupferkomplexe Catecholase-Aktivität aufweisen.

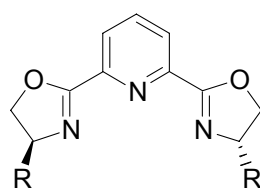
Sicher ist, dass für die katalytische Aktivität nicht nur ein Parameter bestimmend ist, sondern dass das Zusammenwirken verschiedener - teils voneinander abhängiger - Faktoren, wie der Abstand der Metallzentren zueinander, geometrische Effekte (Spannung im Ligandgerüst, Verzerrung der idealen Koordinationsgeometrie der Metallzentren), Basizität der Liganden, sterische Behinderungen durch große Ligandenreste und elektrochemische Eigenschaften des Katalysators, die Aktivität des jeweiligen Katalysators bestimmt. Aufgrund der Komplexität dieser Zusammenhänge sollte ein Ligandsystem hergestellt werden, welches gezielt die Variation nur eines Parameters erlaubt, während die anderen Parameter weitgehend konstant gehalten werden.

<sup>60</sup> J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3793.

<sup>61</sup> M.R. Malachowski, M.G. Davidson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 162, 199.

## B.2 Ausgewählte Liganden in der asymmetrischen Synthese

Nach erster Arbeiten von Brunner et al. fand<sup>62</sup> seit der Einführung der PyBOX-Liganden **40a-c** im Jahre 1989 von *Nishiyama et al.*<sup>63</sup> in die asymmetrische Katalyse, fand die Klasse der Bisoxazoline große und sehr erfolgreiche Anwendung in der enantioselektiven Katalyse (Abbildung B-5). Aufgrund der Vielseitigkeit in der Struktur der Bisoxazoline können eine große Zahl verschiedener Metalle komplexiert und somit viele unterschiedliche Reaktionen mit hoher Stereoselektivität katalysiert werden.



**40a:** R = <sup>i</sup>Pr

**40b:** R = <sup>s</sup>Bu

**40c:** R = <sup>t</sup>Bu

Abbildung B-5: PyBOX **40a-c** nach *Nishiyama et al.*<sup>63</sup>

Als Beispiele für mehrzählige Bisoxazolinliganden seien die Verbindungen **41-46** aufgeführt (Abbildung B-6). Liganden **41-45** konnten in Hydrosilylierungen<sup>64</sup> und in der allylischen Oxidation von Olefinen<sup>65</sup> eingesetzt werden. Als die Fortsetzung der Untersuchungen von *Seitz und Kaiser*<sup>66</sup> wurde Ligand **41** in der Arbeitsgruppe *Reiser* von *Geiger* entwickelt.

<sup>62</sup> a) H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 499;

b) H. Brunner, U. Obermann, P. Wimmer, *Organometallics* **1989**, 8, 821.

<sup>63</sup> H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, 8, 846.

<sup>64</sup> H. Nishiyama, S. Yamaguchi, S.-B. Park, K. Itoh, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 143.

<sup>65</sup> a) C. J. Fahrni, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 491;

b) C. J. Fahrni, A. Pfaltz, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 507;

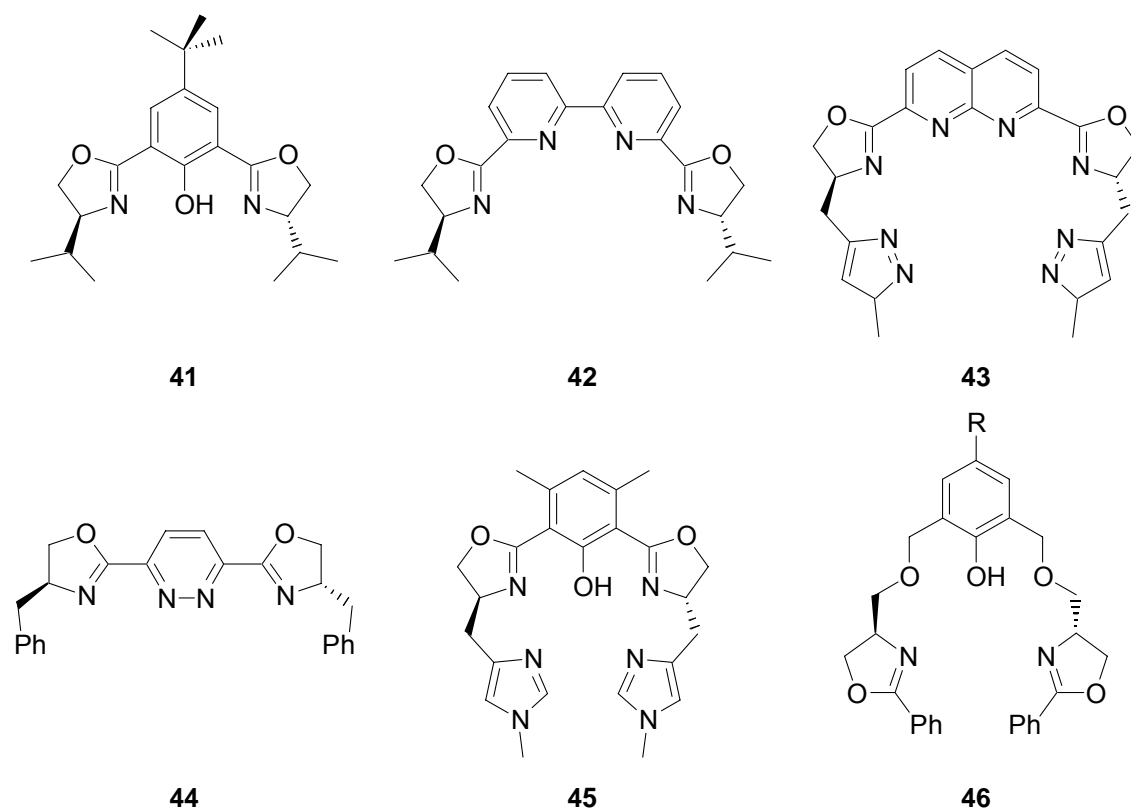
c) C. J. Fahrni, *Tetrahedron* **1998**, 54, 5465.

<sup>66</sup> a) M. Seitz, A. Kaiser, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4630;

b) M. Seitz, S. Stempfhuber, M. Zabel, M. Schütz, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 242;

c) M. Seitz, A. Kaiser, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11426;

d) M. Seitz, A. Kaiser, D. R. Powell, A. S. Borovik, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 737.



**Abbildung B-6:** Ausgewählte Bisoxazoline in der enantioselektiven Synthese.

Ein weiteres Beispiel für zweizählige Liganden ist der fünfmal koordinierende Ligand **17** nach *Trost et al.* (siehe Kapitel A, Abbildung A-16), der außergewöhnliche katalytische Aktivität aufweist. Neben Zn-katalysierten Reaktionen führen auch Mg-katalysierte Reaktionen zu interessanten Ergebnissen.

### B.3 Aufbau des Ligandensystems

#### B.3.1 Grundstruktur

In dieser Arbeit wird ein  $C_2$ -symmetrisches Ligandensystem postuliert, bei dem durch Oxazolin- und Pyrrolidinringe Chiralitätszentren eingebracht werden. Das Konzept der  $C_2$ -Symmetrie hat sich in der Katalyse bereits bewährt.<sup>67</sup> Zahlreiche  $C_2$ -symmetrische Ligandenklassen wie zum Beispiel Binaphthyle,<sup>68</sup> Salene<sup>69</sup> und Bisoxazoline<sup>70</sup> haben sich als äußerst effektive Chiralitätsüberträger erwiesen. Liganden mit einer zweizähligen Drehachse bieten den Vorteil, dass sie den Reaktionsraum in vier Quadranten aufteilen, von denen jeweils zwei gegenüberliegende identisch sind. Dadurch reduzieren sich die Möglichkeiten, nach denen sich ein Substrat dem Katalysator nähern kann und es wird möglich, zuverlässige Modelle für die Wirksamkeit eines Katalysators aufzustellen. Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in geeigneter Position können zudem zwei der vier Quadranten blockiert werden, was bei stereoselektiven Katalysen eine Analyse der asymmetrischen Induktion im Produkt erleichtert und Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion zulässt.

Als chirales Strukturelement wurden das Oxazolin und Pyrrolidin gewählt. Oxazoline werden im Allgemeinen aus Aminoalkoholen synthetisiert. Diese wiederum können durch Reduktion von Aminosäuren erhalten werden, welche als Bestandteil des „chiral pool“ in der Natur bereits in optisch reiner Form vorliegen. Somit ist ein einfacher enantiomerenreiner Zugang gewährleistet. Pyrrolidine werden im Allgemeinen aus *L*-Prolin synthetisiert. Dabei kann ein zusätzliches Chiralitätszentrum in das *L*-Prolin eingebracht werden. Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Anforderungen gilt das in Abbildung B-8 gezeigte Ligandensysteme als Synthesziel.

---

<sup>67</sup> J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1581.

<sup>68</sup> T. Wabnitz, O. Reiser, in *Organic Synthesis Highlights IV* (VCH Weinheim), **2000**, 155.

<sup>69</sup> T. Katsuki, in *Recent Research Developements in Pure & Applied Chemistry* **1997**, 35.

<sup>70</sup> M. Glos, O. Reiser, in *Organic Synthesis Highlights IV* (VCH Weinheim), **2000**, 17.

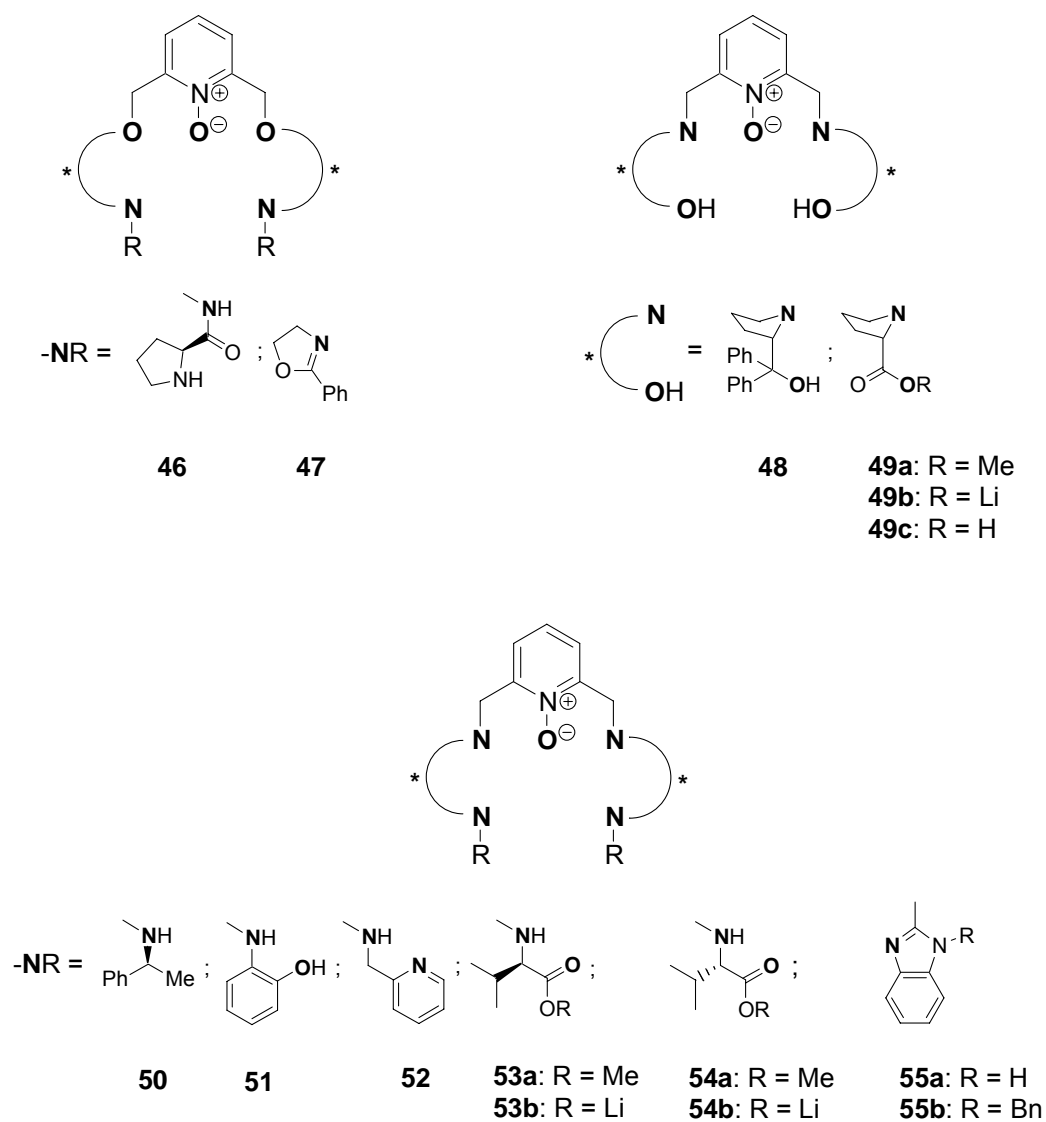


Abbildung B-8: Syntheseziel dieser Arbeit.

Eine retrosynthetische Betrachtung des Ligandensystems zeigt die einfache synthetische Zugänglichkeit (Abbildung B-9).

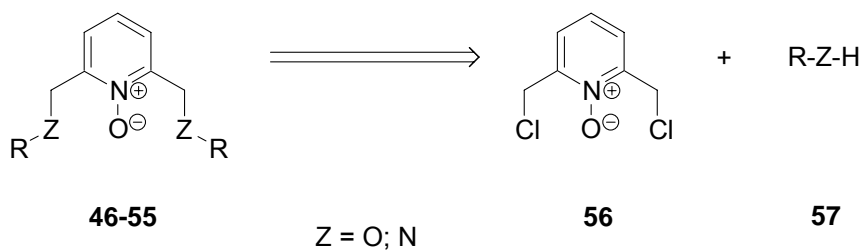
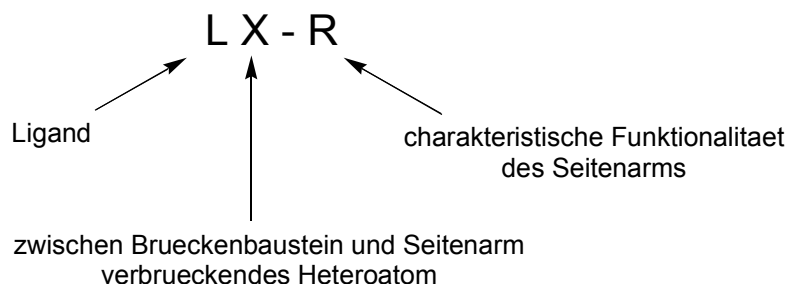


Abbildung B-9: Retrosynthetische Betrachtung der Liganden 46-55.



Der Ligand lässt sich in ein entsprechend substituiertes Pyridin-N-Oxid- **56** und eine nukleophile Einheit **57** zerlegen. Die Verknüpfung der Bausteine kann in der Regel über eine S<sub>N</sub>-Reaktion erfolgen. Da die Benennung der Liganden nach IUPAC zu sehr komplexen Bezeichnungen führt, werden im Rahmen dieser Arbeit die Zielmoleküle so abgekürzt, dass daraus die Bindungsstruktur des Liganden sowie der Substituent am Oxazolin ersichtlich sind (Abbildung B-10).



**Abbildung B-10:** Schematische Bezeichnung der Liganden.

### B.3.2 Variationsmöglichkeiten

Bei der Entwicklung eines neuen Ligandensystems ist es besonders wichtig auf eine möglichst flexible, modulare Zugänglichkeit zu achten. Die Grundstruktur muss auf einfache Art und Weise modifizierbar sein, um den Liganden rasch an erste Katalyseergebnisse anpassen zu können. Dass das bei dem geplanten Synthesziel der Fall ist, wurde bereits in Abbildung B-8 angedeutet und wird im Folgenden näher erläutert:

- Als zentraler Brückenbaustein kommen prinzipiell viele Heteroaromaten in Frage. Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Einsatz von Pyridin-N-Oxid geplant. Eine Variation der Donoratome als Verbindung von zentralem Heteroaromaten mit den Seitenarmen erlaubt eine empfindliche Beeinflussung des Koordinationsverhaltens. Hier soll neben Stickstoff auch Sauerstoff zum Einsatz kommen.
- Besonders einfach können die aus *L*-Prolin synthetisierten Bausteine modifiziert werden. Hierbei muss grundsätzlich zwischen zwei Konzepten unterschieden werden: Zum einen können sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie 1-Phenylethylamid-, Benzimidazolyl- oder andere Reste eingeführt werden.

Zum anderen können auch Reste mit zusätzlicher Funktionalität angeknüpft werden, die H-Brücken-Donoren (Phenolrest) und –Akzeptoren (Pyridinrest) einbringen und somit die Fähigkeit zur Ausbildung sekundärer Wechselwirkungen besitzen, um zum Beispiel Oxofragmente zu stabilisieren. Die Arbeitsgruppe *Reiser* hat sich in letzter Zeit bereits erfolgreich mit dem Konzept der sekundären Wechselwirkungen durch Einführung zusätzlicher H-Brücken-Donoren auf dem Gebiet der klassischen Bisoxazoline beschäftigt.<sup>71,72</sup>

---

<sup>71</sup> M. Schinnerl, C. Böhm, M. Seitz, O. Reiser, *Tetrahedron: Asymmetry*. **2003**, 14, 765.

<sup>72</sup> M. Schinnerl, M. Seitz, A. Kaiser, O. Reiser, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4259.

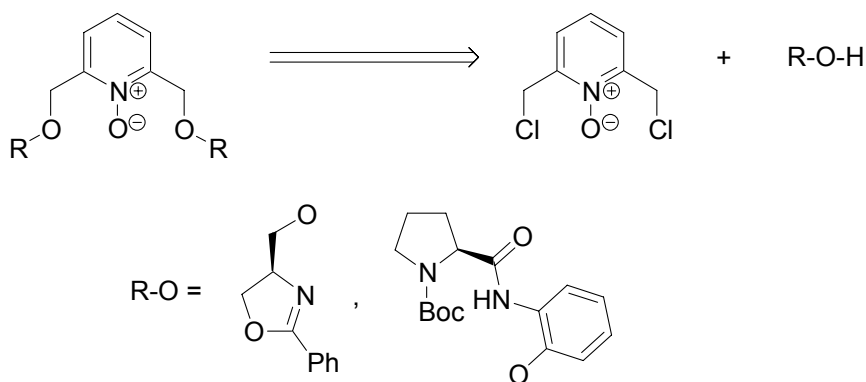
## C. Synthese der Liganden

### C.1 Sauerstoff-verbrückte Liganden

Im Rahmen des C-Kapitels wurde die Synthese der binuklearen Liganden mit  $N^+-O^-$ -Gruppe untersucht. Als erstes wurden Liganden der allgemeinen Bindungsstruktur **LO** dargestellt, bei denen die Kettenbausteine über eine Etherbrücke mit dem zentralen Hetarylbaustein verknüpft sind, da diese, wie die retrosynthetische Betrachtung (vgl. Kapitel C.1.1) zeigt, besonders einfach synthetisiert werden können.

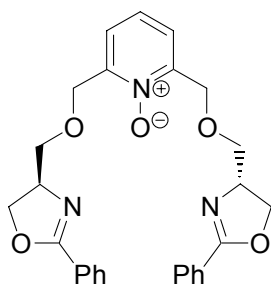
#### C.1.1 Retrosynthetische Betrachtung

(Abbildung C-1) zeigt eine Retrosynthese der Liganden mit der allgemeinen Bindungsstruktur **LO**. Hierbei wird der Hetarylbaustein mit geeigneter Abgangsgruppe mit einem Oxazolin oder einem Phenol, welche eine Alkohol- bzw. Phenolfunktion als nukleophile Gruppe tragen, zur Reaktion gebracht. Denkbar wäre auch die Verwendung von Bausteinen umgekehrter Polarität (nukleophiler Hetaromat, elektrophiles Oxazolin). Die in Abbildung C-1 dargestellte Syntheseroute ist jedoch vorzuziehen, da hier die chirale Oxazolin-Komponente, die zudem im Überschuss eingesetzt werden muss, in nur zwei Stufen synthetisiert werden kann, und somit der Bedarf an optisch aktivem Startmaterial minimiert wird.

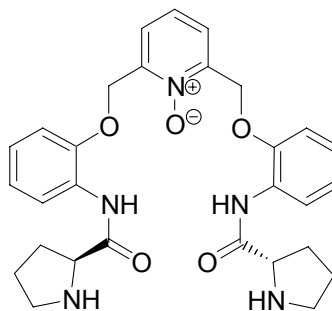


**Abbildung C-1:** Retrosynthese der O-verbrückten Liganden.

Als zentraler Baustein soll Pyridin-N-Oxid eingesetzt werden. Hieraus ergeben sich die in (Abbildung C-2) gezeigten Liganden. Die angegebenen Kurzbezeichnungen werden im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet.



LO-Ox (47)

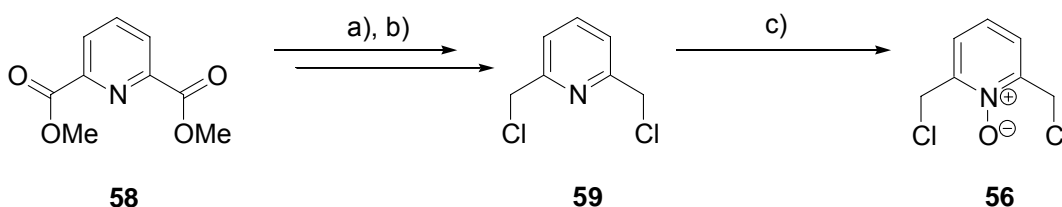


LO-Pro (46)

**Abbildung C-2:** Zusammenstellung der geplanten Ether-verbrückten Liganden und ihrer Kurzbezeichnungen.

### C.1.2 Brückenbaustein

Zur Darstellung der Sauerstoff-verbrückten Liganden wird 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin-N-Oxid (**56**) benötigt, dessen Synthese in (Abbildung C-3) gezeigt ist.

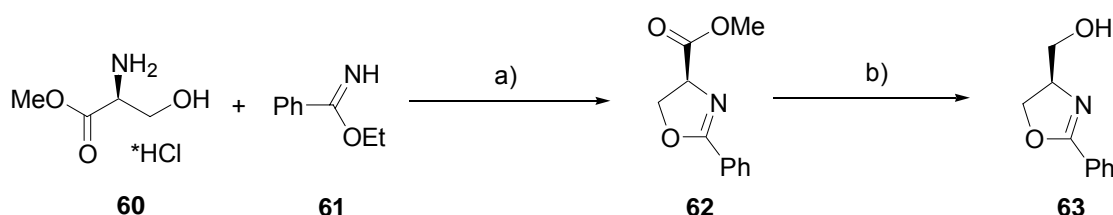


**Abbildung C-3:** Darstellung von 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-N-oxid (**56**). *Reagenzien und Bedingungen:* a) NaBH<sub>4</sub>, abs. EtOH, 20 h, 83%; b) SOCl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, 24 h, RT, NaHCO<sub>3</sub>, 77%; c) AcOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70°C, 15 h, 88%.

2,6-Bis(chlormethyl)pyridin-N-Oxid (**56**) wird nach Literaturvorschriften<sup>73,74,75</sup> ausgehend von Pyridincarbonsäuredimethylester (**58**) dargestellt. Der Ester **58** wird mit Natriumborhydrid in Ethanol in 83% Ausbeute zum 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin reduziert (**58a**). Dieses kann in einer Reaktion mit Thionylchlorid in Diethylether in das 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (**59**) überführt werden, welches dann mit Wasserstoffperoxid in Essigsäure in 88% Ausbeute zum gewünschten Pyridin-N-Oxid **56** oxidiert wird.

### C.1.3 Oxazolinbaustein

Die Synthese des Liganden **LO** erfordert einen optisch aktiven Oxazolinbaustein mit freier Hydroxygruppe (vgl. Abbildung C-1), der nach Deprotonierung als Nukleophil mit dem 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin-N-Oxid zur Zielverbindung **47** reagieren kann. Die chirale Information wird durch den Einsatz von (*S*)-Serin ins Oxazolin eingebracht.



**Abbildung C-4:** Synthese des Oxazolinfragmentes **63**. Reagenzien und Bedingungen: a) 1,2-Dichlorethan, 20 h, Reflux, 90%; b) LAH, 2,5 h, -30°C bis RT, 64%.

Benzonitril wird in der nach *Pinner* benannten Reaktion mit trockenem Chlorwasserstoff und Ethanol zunächst zum entsprechenden Imidat-Hydrochlorid derivatisiert, welches mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung das gewünschte Imidat **61** liefert. **61** kann nun mit dem Aminoalkohol **60** zum Oxazolin **62** zyklisiert werden (Abbildung C-4). **63** wird nach Literaturvorschriften<sup>76</sup> durch Reduktion von Ester **62** mit LiAlH<sub>4</sub> ohne Racemisierung in 64% Ausbeute dargestellt.

Die Darstellung des Phenolbausteins **67b** wird erst im Kapitel C.2.2 beschrieben.

<sup>73</sup> B. Rezzonico, M. Grignon-Dubois, *Journal of Chemical Research, Synopses* **1994**, 4, 142

<sup>74</sup> G. R. Newkome, G. E. Kiefer, Y.-J. Xia, V. K. Gupta, *Synthesis*, **1984**, 676

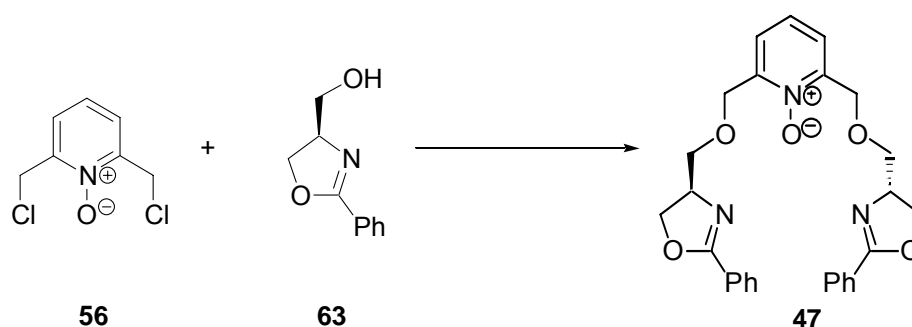
<sup>75</sup> Gan, Xin-min; Duesler, Eileen N.; Parveen, Sahrah; Paine, Robert T. *Dalton Trans.* **2003**, 24, 4704.

<sup>76</sup> R. Roger, D. G. Neilson, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 179-211

### C.1.4 Kupplung der Bausteine zum Liganden

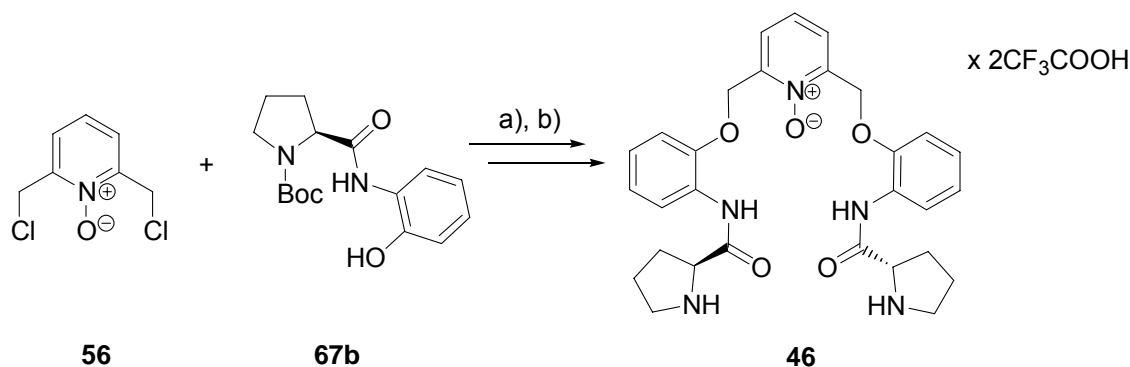
Für die Darstellung der Ether-verbrückten Liganden wird die in Kapitel C.1.1 beschriebene Synthesestrategie verfolgt:

Es wird versucht, den in Kapitel C.1.3 dargestellten nukleophilen Oxazolinbaustein **63** bzw. Phenolbaustein **67b** (Synthese Kapitel C.2.2) an Pyridin-N-Oxid **56** (Synthese Kapitel C.1.2) zu koppeln (Abbildung C-5 bzw. Abbildung C-6).



**Abbildung C-5:** Darstellung des Ether-verbrückten Liganden **x**. *Reagenzien und Bedingungen:* NaH (2.3eq), 24 h, 0°C bis RT, 53%.

Nach Deprotonierung der Alkoholfunktion mit Natriumhydrid liefert das Oxazolin **63** in einer Substitutionsreaktion am Pyridin **56** den gewünschten Liganden **LO-Ox (47)** in guter Ausbeute.



**Abbildung C-6:** Darstellung des Ether-verbrückten Liganden **46**. *Reagenzien und Bedingungen:*  
a)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , MeCN, Reflux, 24 h, 77%; b) DCM/TFA, 2 h, RT, 95%.

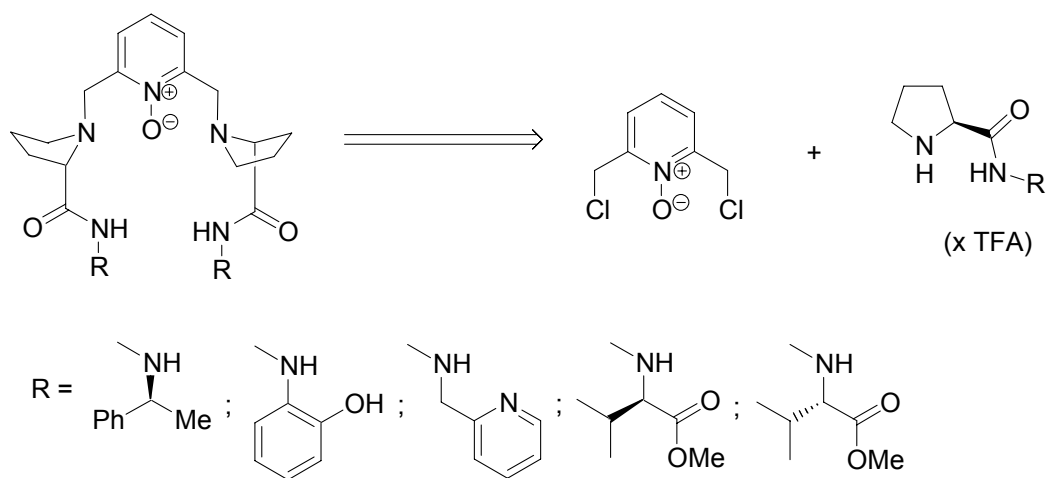
Der stärker nukleophile Phenolbaustein reagiert mit dem Pyridin **56** in Acetonitril unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base zur *Boc*-geschützten Verbindung **64**. Die darauffolgende Entschützung der beiden *Boc*-Gruppen mittels TFA liefert den Liganden **LO-Pro (46)** in 95% Ausbeute.

## C.2 Stickstoff-verbrückte Liganden

Als nächstes Ziel wird die Synthese der Liganden mit der allgemeinen Bindungsstruktur LN, also derjenigen Liganden, bei denen die Kettenbausteine über eine Aminofunktion mit dem zentralen Aromaten verknüpft sind, verfolgt. Am Beispiel dieser Liganden soll außerdem die Variation der Länge des Seitenarms untersucht werden.

### C.2.1 Retrosynthetische Betrachtung

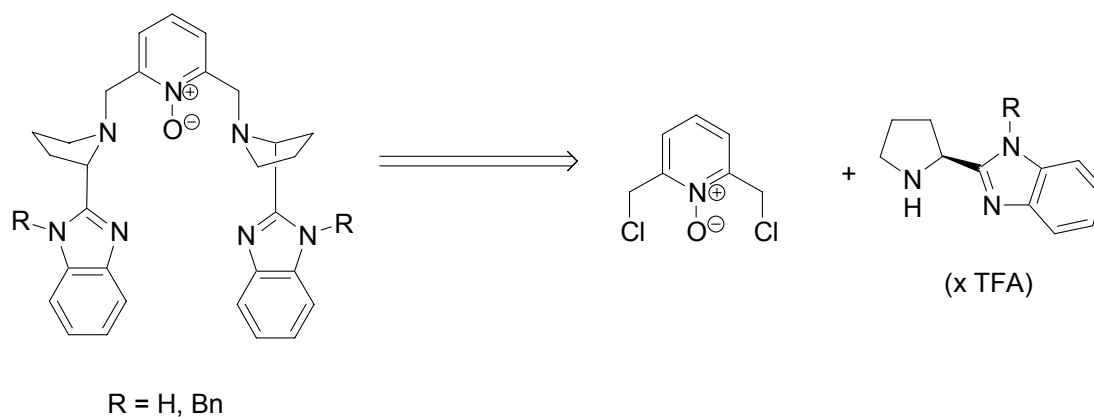
Abbildung C-7-9 zeigen eine Retrosynthese der Liganden mit der allgemeinen Bindungsstruktur LN. Hierbei wird der Hetarylbaustein mit geeigneter Abgangsgruppe mit einem Pyrrolidin, welches eine Aminofunktion als nukleophile Gruppe trägt, zur Reaktion gebracht.



**Abbildung C-7:** Retrosynthese der (CO-NH)-verbrückten Liganden.

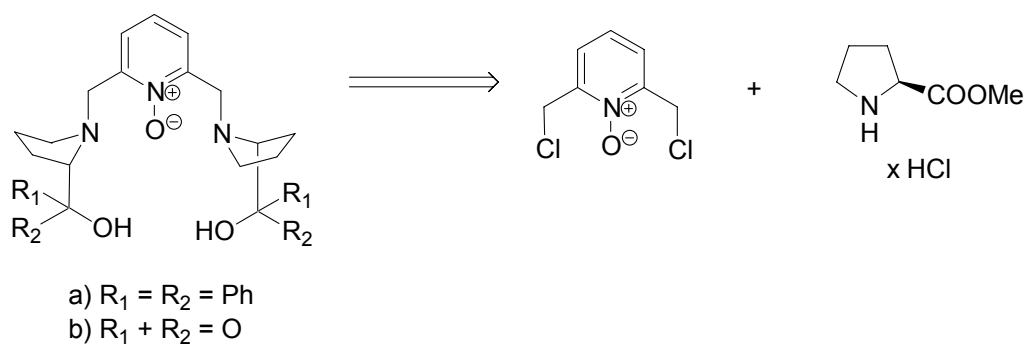
Die in Abbildungen C-7-9 dargestellte Syntheseroute ist vorzuziehen, da hier die chirale Pyrrolidin-Komponente, die zudem im Überschuss eingesetzt werden muss, in wenigen Stufen synthetisiert werden kann, und somit der Bedarf an optisch aktivem Startmaterial minimiert wird.





**Abbildung C-8:** Retrosynthese der benzimidazolhaltigen Liganden.

Abbildung C-9 zeigt die Syntheseroute, bei welcher das dargestellte aus Pyridin-N-Oxid und L-Prolinmethylester Kupplungsprodukt weiter zum gewünschten Liganden funktionalisiert werden kann. (Synthese Kapitel C.2.4)



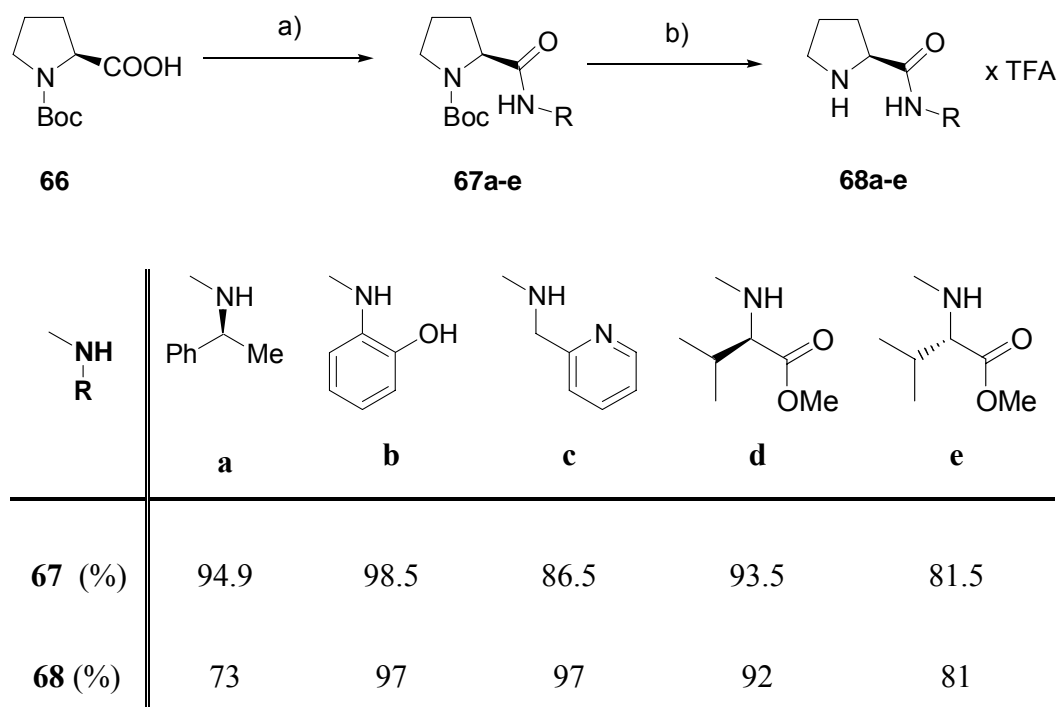
**Abbildung C-9:** Retrosynthese der „C-O“ Liganden.

Als Brückenbaustein wird 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin-N-Oxid (**56**) verwendet (Synthese Kapitel C.1.2)

### C.2.2 Pyrrolidinfragmente. Amide

Für die Darstellung aller Pyrrolidinfragmente (Kapitel C.2.1, C.2.2) werden L-Prolin (**65**) und L-Boc-Prolin (**66**) als Ausgangssubstanzen eingesetzt. Im Vergleich zu anderen Aminosäuren ist L-Prolin aufgrund seiner sekundären Aminogruppe vorzuziehen, da bei der Kupplung mit Pyridin-N-Oxid **56** hier lediglich das einmal substituierte Produkt entstehen kann. Zudem ist die durch den Zyklus eingeschränkte Konformationsänderung sowohl bei der Komplexbildung als auch bei der Katalyse von Vorteil.

Das Zusammenfügen von Prolin mit verschiedenen Aminen (**a-e**) (Abbildung C-10) ergibt mehrere Kettenbausteine mit und ohne zusätzlichen chiralen Zentren, mit unterschiedlichen Koordinationsatomen und räumlicher Anordnung. Die Darstellung aller Amide läuft nach der für die Substanz **67a** beschriebenen Vorschrift ab<sup>77</sup>.



**Abbildung C-10:** Synthese der Pyrrolidinfragmente mit Amidbindung **68a-e**. *Reagenzien und Bedingungen:* a) ClCOOEt, THF, Et<sub>3</sub>N, HN-R, -20°C bis RT, 24 h; b) DCM/TFA, RT, 1-3 h.

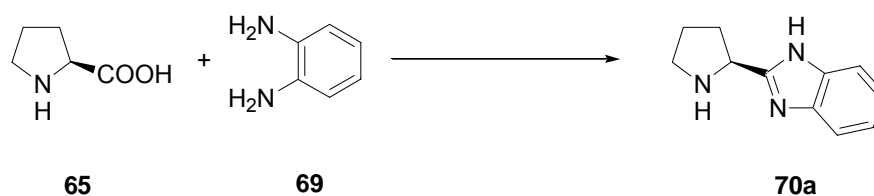
Zunächst wird das geschützte Prolin **66** durch Aktivierung der Carboxygruppe mit Ethylchlorformiat in THF mit Aminen gekuppelt. Die nachfolgende Entschützung der

<sup>77</sup> Dorota Gryko, Radosław Lipin'ski, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3864–3876

*Boc*-Gruppe wird in Dichlormethan/TFA (5/1 bis 3/1) durchgeführt. Bei Verwendung von TFA in geringerer Konzentration (2-5 eq) kann keine Reaktion zu den erwarteten Amiden **68a-e** festgestellt werden. Das Startmaterial wird nicht umgesetzt.

### C.2.3 Benzimidazolhaltige Pyrrolidinfragmente

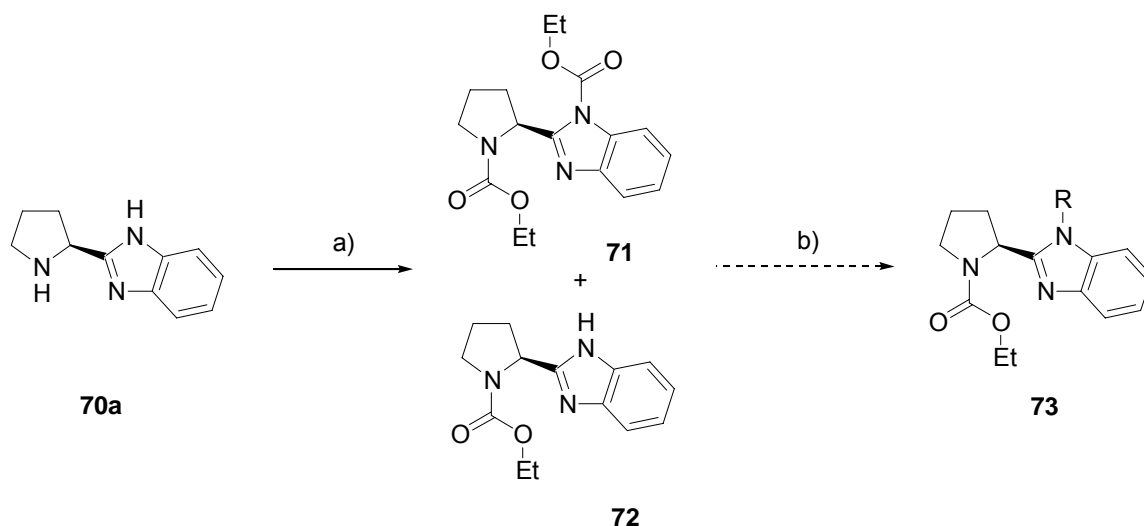
Eine weitere Möglichkeit Pyrrolidinfragmente zu modifizieren ist die Kupplung einer Carboxygruppe mit Phenylendiamin zur Benzimidazolstruktur.



**Abbildung C-11:** Synthese des Pyrrolidinfragments **70a**. *Reagenzien und Bedingungen:* 4 M HCl, 7 d, Reflux, 50%.

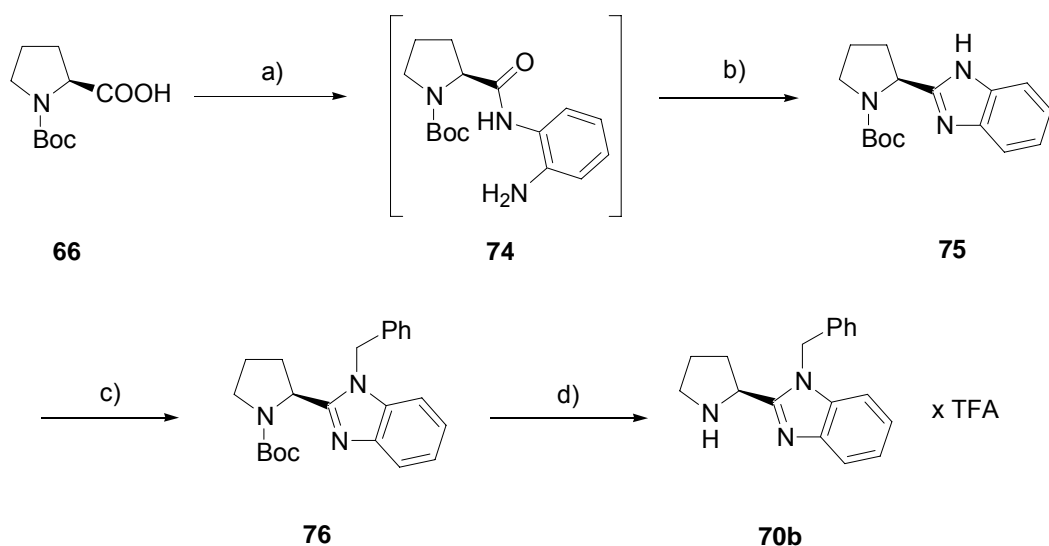
Abbildung C-11 zeigt die Synthese des Benzimidazolpyrrolidin **70a** mit freier NH-Gruppe am Benzimidazolring.<sup>78</sup> An dieser Stelle können weitere Gruppen eingebaut werden. Die damit veränderten sterischen Eigenschaften kann man durch Bestimmung der katalytische Aktivität vergleichen. Die Darstellung der substituierten Produkte ist auf zwei Wegen denkbar (Abbildung C-12, C-13). Allerdings ist es nicht möglich Verbindung **70a** selektiv an der NH-Gruppe des Pyrrolidinrings zu schützen.

<sup>78</sup> Cherkaoui, O.; Essassi, E. M.; Zniber, R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1991**, 255-9.



**Abbildung C-12:** Synthese der Pyrrolidinfragmene mit N-substituiertem Benzimidazol **73**. *Reagenzien und Bedingungen:* a) ClCOOEt, THF, Et<sub>3</sub>N, -20°C bis RT, 12 h; b) R-Hal, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF.

Ausgehend vom Prolin **66** wird das Zwischenprodukt **75** synthetisiert, ohne dabei das Amid **74** vom übrigen Phenylendiamin zu isolieren. Weiterhin kann Benzimidazol **75** mit Benzylbromid alkyliert werden. Die anschließende Entschützung führt zu dem am Benzimidazolring N-substituierten Produkt **70b**.

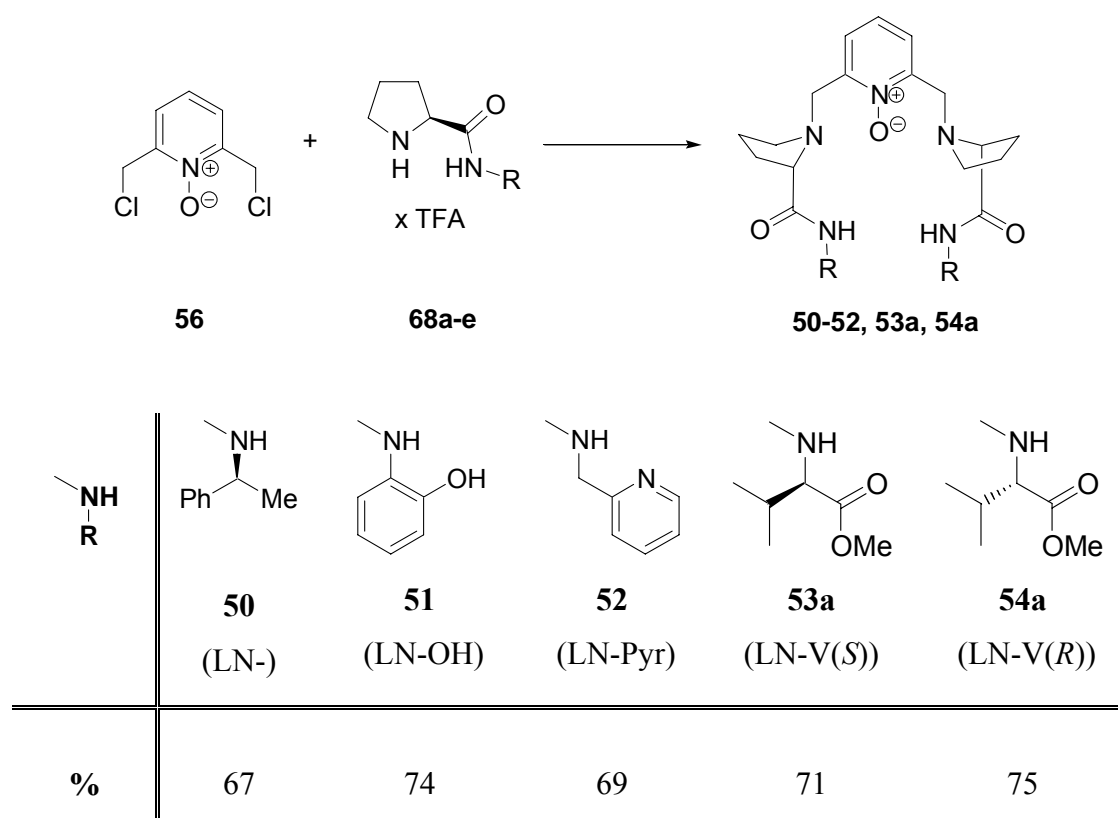


**Abbildung C-13:** Synthese der Pyrrolidinfragmene mit N-substituiertem Benzimidazol **70b**. *Reagenzien und Bedingungen:* a) ClCOOEt, THF, Et<sub>3</sub>N, 1,2-Phenylendiamin, -20°C bis RT, 24 h; b) AcOH, 65°C, 1 h, 64%; c) Bn-Cl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, 30-70°C, 24 h, 75.5%; d) DCM/TFA, RT, 2 h, 89.5%.

### C.2.4 Kupplung der Bausteine zum Liganden

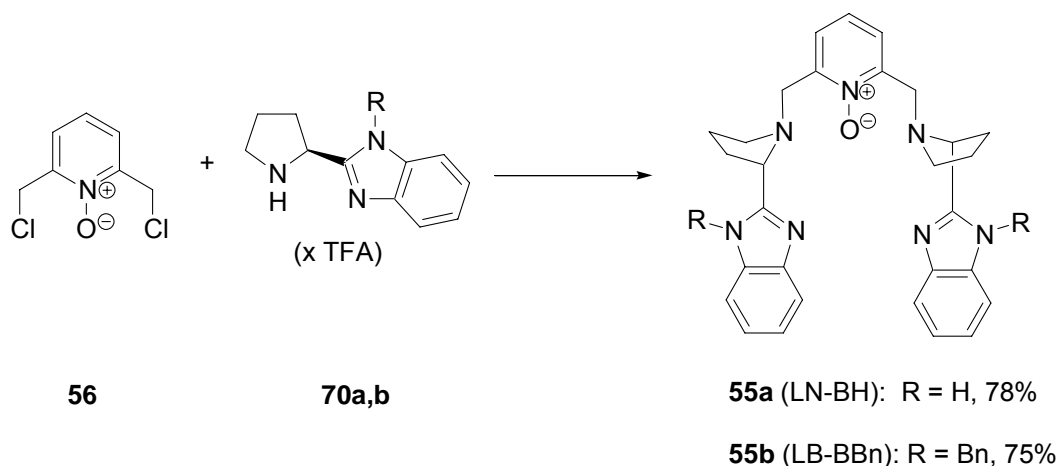
Für die Darstellung der Stickstoff-verbrückten Liganden wird die in Kapitel C.2.1 beschriebene Synthesestrategie verfolgt:

Es wird versucht, die in Kapitel C.2.2-C.2.3 dargestellten Pyrrolidinbausteine **68a-e**, **70a,b** an Pyridin-N-Oxid **56** (Synthese Kapitel C.1.2) über nukleophile Substitution zu koppeln (Abbildung C-13 bzw. Abbildung C-14).



**Abbildung C-13:** Darstellung der (CO-NH)-verbrückten Liganden **50-52, 53a, 54a**. *Reagenzien und Bedingungen:* DCM, Et<sub>3</sub>N, 24-48 h, Reflux.

Nach 1-2-tägigem Refluxieren in Dichlormethan unter Zusatz von Triethylamin als Base lassen sich die Liganden **50-52, 53a, 54a** in moderaten Ausbeuten isolieren (Abbildung C-13). Die Aufarbeitung erfolgt durch Säulenchromatographie. Nur Ligand **51** lässt sich umkristallisieren.



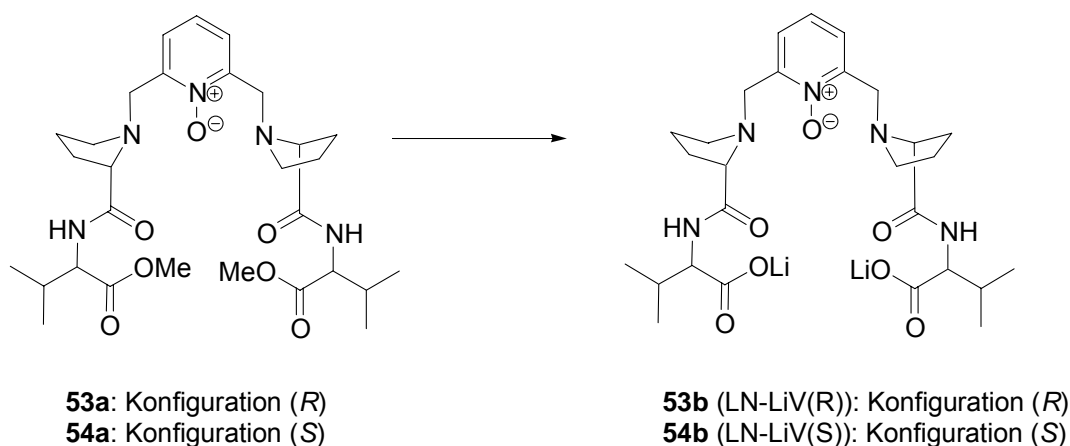
**Abbildung C-14:** Darstellung der benzimidazolhaltigen Liganden **55a,b**. *Reagenzien und Bedingungen:* DCM, Et<sub>3</sub>N, 24-48 h, Reflux.

Mit den Verbindungen **50-52**, **53a**, **54a** und **55a,b** stehen nun mehrere analoge Liganden zur Verfügung, die sich durch die Substituenten am Pyrrolidinring unterscheiden und somit für Untersuchungen zur Komplexbildung in Abhängigkeit der Größe und Art der Bindungstasche geeignet sein sollten.

### C.2.5 Funktionalisierung der anderen Liganden

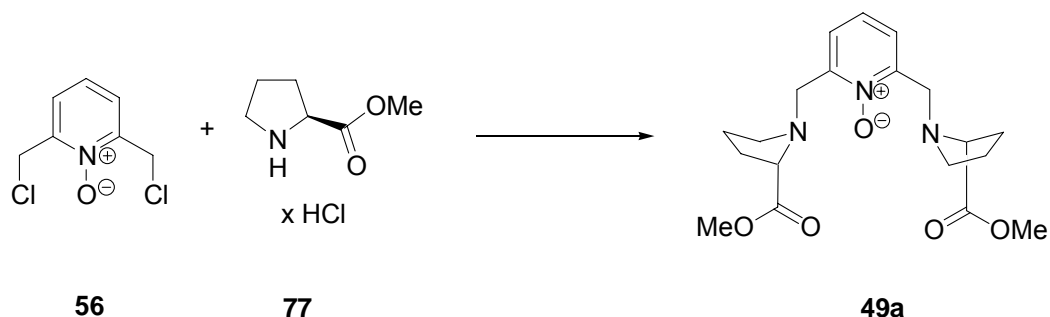
Im Kapiteln C.2.4 wurde die Darstellung  $C_2$ -symmetrischer Liganden beschrieben, die keine anionische Funktion besitzen. Komplexe mit anionische Liganden sind im Vorteil, wenn man die Katalyse in wasserhaltigen oder in wässrigen Lösungen durchführen muss, da in diesen Fällen die Löslichkeit meist höher ist im Vergleich zu neutralen Liganden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Konzept der Komplexe mit anionischen Liganden durch die Einführung von Carboxygruppe realisiert werden. Man beschränkt sich hierbei auf die vorhandenen Liganden **53a**, **54a** als Ausgangsstoffe, die mit LiOH verseift werden sollen. (Abbildung C-15).



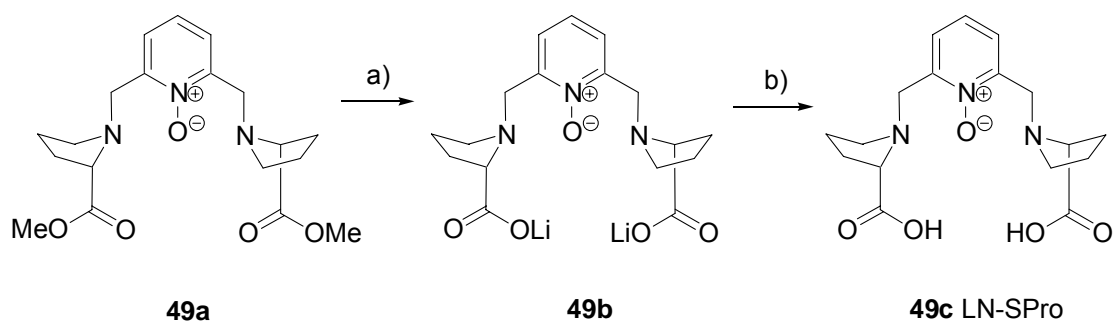
**Abbildung C-15:** Darstellung der Stickstoff-verbrückten Liganden mit (COOLi)-Gruppen **53b** und **54b**.  
*Reagenzien und Bedingungen:* THF/H<sub>2</sub>O, LiOH, 2 h, 0°C 99.9% (*S*) und 99.9% (*R*).

Es wird zusätzlich Ligand **49a** synthetisiert, der für die Darstellung von zwei weiteren Liganden benötigt wird. Kupplung von Pyridin-N-Oxid **56** mit L-Prolinmethylester Hydrochlorid (**77**) in DCM unter Zusatz von Triethylamin als Base ergibt den Liganden **49a** (Abbildung C-16).



**Abbildung C-16:** Darstellung der Verbindung **49a**. *Reagenzien und Bedingungen:* DCM, Et<sub>3</sub>N, 24 h, Reflux, 84.7%.

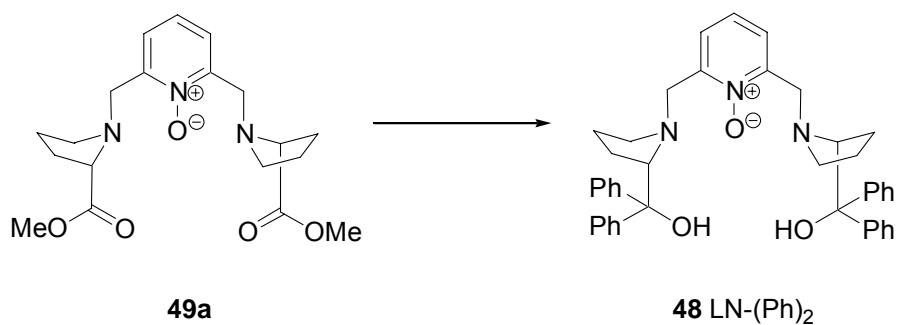
Dieser kann analog zu den oben beschriebenen Liganden **53b** und **54b** mit LiOH verseift werden (Abbildung C-17). Das erhaltene Li-Salz lässt sich umkristallisieren, und es lassen sich für die Röntgen-Analyse geeignete Kristalle züchten.



**Abbildung C-17:** Darstellung des Stickstoff-verbrückten Liganden mit (COOH)-Gruppen **49c**.  
*Reagenzien und Bedingungen:* a) THF/H<sub>2</sub>O, LiOH, 2 h, 0°C, 85%; b) Ionenaustauscher, MeOH, RT, 89%.

Der Einsatz des Ionenaustauschers wandelt das Salz **49b** in den Liganden **49c** um (Abbildung C-41).

Ligand **49a** wird mittels Grignard-Reaktion zu Ligand **48** in 40% Ausbeute umgesetzt (Abbildung C-18). Die dabei entstehende Substanz **48** besitzt eine zum Trost-Liganden verwandte Struktur und soll deshalb auf ähnliche Aktivität getestet werden.



**Abbildung C-18:** Darstellung des Trost-ähnlichen Liganden **48**. *Reagenzien und Bedingungen:* THF, PhMgBr, 24 h, 0°C bis RT, 40%.



## D. Strukturelle Charakterisierung der Metallkomplexe

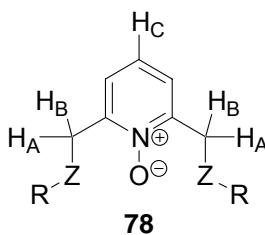
### D.1 Darstellung der Metallkomplexe

Für die Durchführung enantioselektiver Katalysen ist es entscheidend, Kenntnis über die Struktur des eingesetzten Katalysators zu erlangen. Im Idealfall geschieht dies durch Kristallisation und Röntgenstrukturanalyse. Es existieren jedoch auch Möglichkeiten zur Strukturaufklärung in Lösung, wie z. B. die NMR-Spektroskopie (Abbildung D-1), die nur bei Metallen mit ausschließlich gepaarten Elektronen angewendet werden kann. Aus den in Kapitel C synthetisierten Liganden werden Metallkomplexe mit Übergangsmetallen der 3d-Reihe dargestellt. Es werden hierfür neben Eisen und Cobalt auch Kupfer, Mangan, Nickel und Zink ausgewählt.

Die Darstellung der  $M^{2+}$ -Komplexe ( $M = \text{Zn, Co, Cu, Mn, Ni, Fe}$ ) der Liganden erfolgt durch Vereinigen des Metallsalzes und Liganden im Verhältniss (2 : 1), jeweils gelöst in Acetonitril, MeOH oder EtOH. Wenn der Komplex aus der Lösung nicht ausfällt, wird das Lösungsmittel einrotiert und der Rückstand wird mit Diethylether nachgewaschen. Die Reinigung erfolgt durch eine Umkristallisation oder durch das Ausfällen.

So erhält man einen Feststoff, der laut Massenspektrometrie (ESI-MS) einen Komplex enthält. Dabei werden stets Peaks, die dem freien Liganden und einkernigen oder zweikernigen Komplex zuzuordnen sind, detektiert. Es ist daher mit dieser Methode nicht möglich, Aussagen darüber zu treffen, ob eine vollständige Komplexierung vorliegt, oder ob der Komplex unter den Bedingungen der Massenspektrometrie zerfällt, oder ob der Ligand nur mononukleare Komplexe bildet.

In der vorliegenden Arbeit ließen sich drei Komplexe auch mittels der Röntgenstrukturanalyse untersuchen. Die Darstellung erhaltener Ergebnisse ist in den Kapiteln D.2-4 zu sehen.

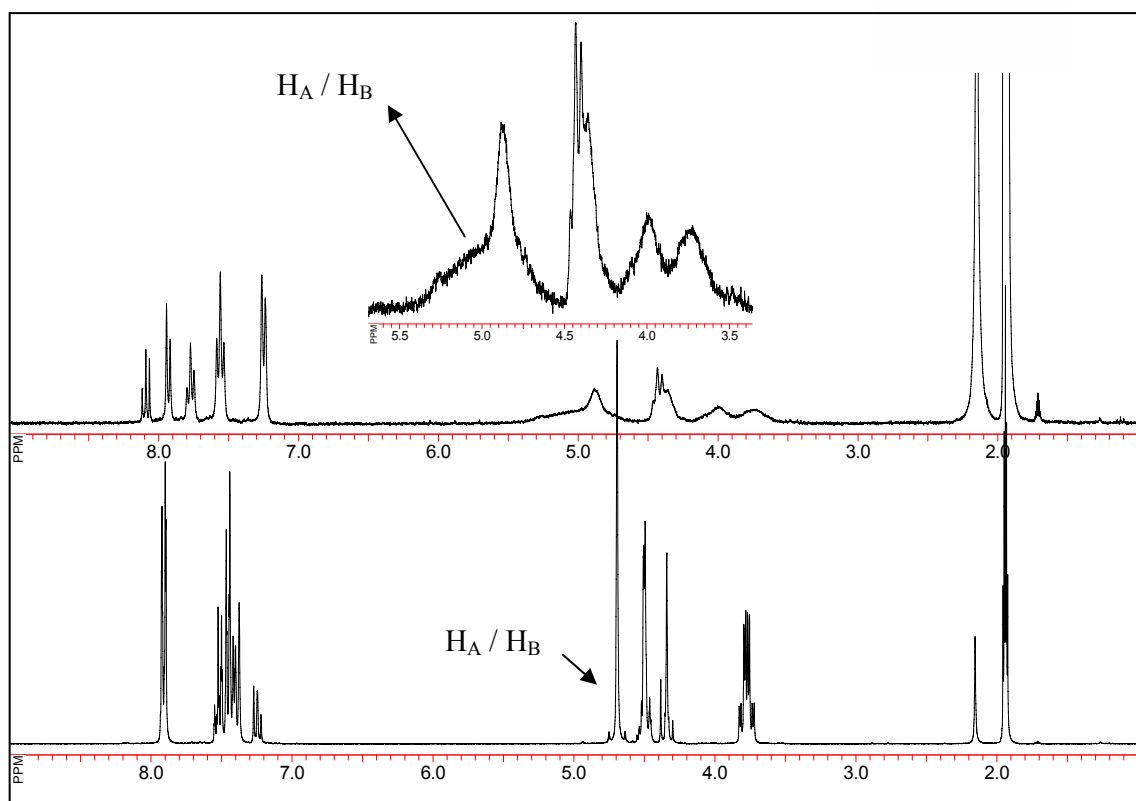
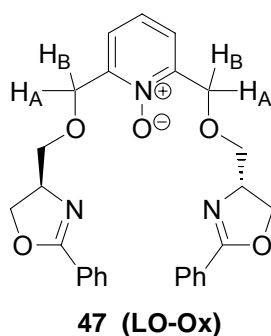


**Abbildung D-1:** Zuordnung der Protonen für  $^1\text{H}$  NMR-Auswertung.

**D.2 [Zn(LO-Ox)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MeCN**

Abbildung D-2 zeigt im unteren Bereich das Spektrum des freien (**LO-Ox**) und darüber das Spektrum des entsprechenden Zn-Komplexes [Zn(**LO-Ox**)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> im deuterierten Acetonitril.

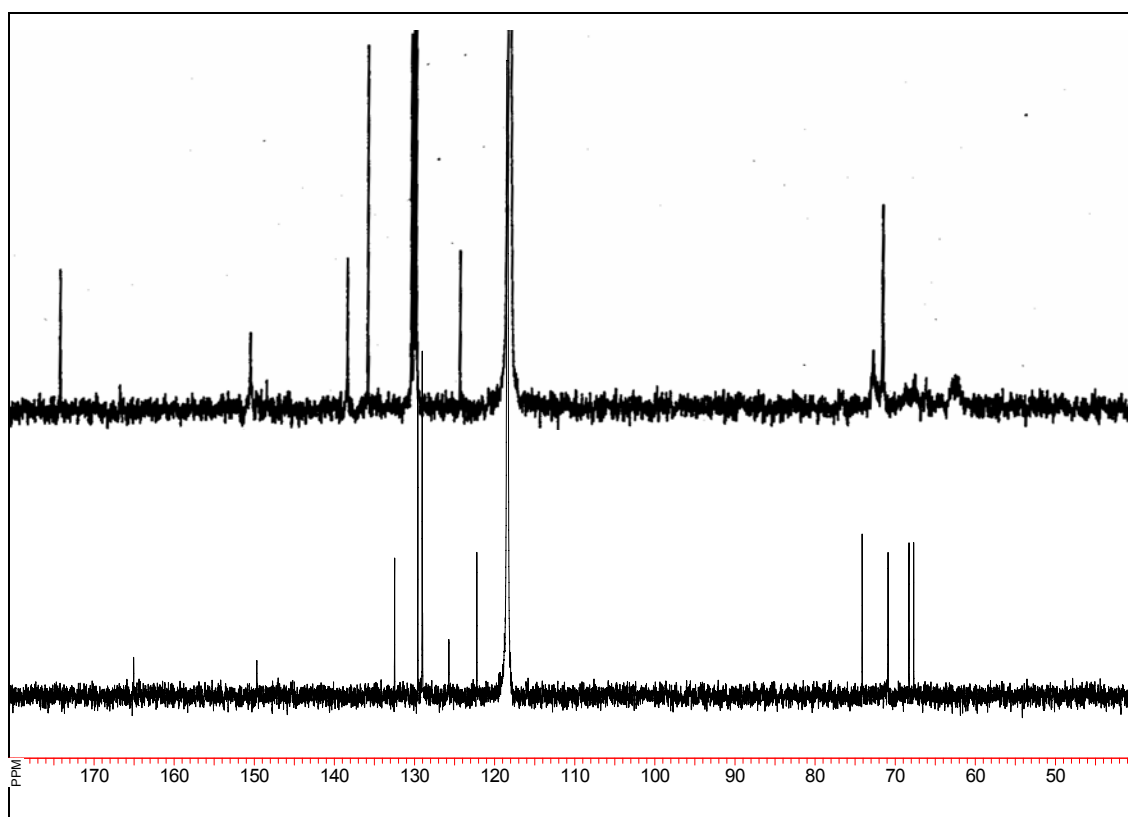
Die Verschiebung fast aller Signale zu höheren ppm ist deutlich zu erkennen. Es sind im oberen Spektrum keine Signale des freien Liganden mehr sichtbar, somit liegt eine vollständige Komplexierung vor.



**Abbildung D-2:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **LO-Ox** (**47**) (unten) und des Zink(II)-Komplexes [Zn(**LO-Ox**)H<sub>2</sub>O](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (oben).

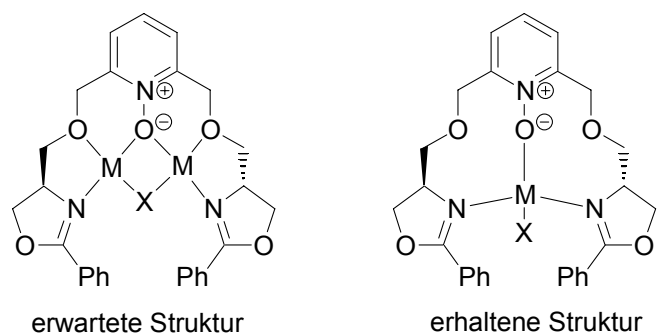
Die Aufspaltung des Signals der diastereotopen Protonen  $H_A$  und  $H_B$  im Komplexspektrum ist nicht sichtbar. Signale aller Methylengruppen sind verbreitert, was auf eine gewisse Beweglichkeit der nicht koordinierenden Ligandenarme schließen lässt. Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung D-8) bestätigt diese Vermutung.

Das  $^{13}\text{C}$  NMR (Abbildung D-3) weist ebenfalls eine deutliche Verschiebung der Signale aromatischer Kohlenstoffatome bzw. eines Kohlenstoffatoms des Oxazolinrings auf. Das Vorliegen nur eines Signal-Satzes beweist zudem, dass nur eine Spezies vorhanden ist. Die Form der  $\text{CH}_2$ -Signale zeigt außerdem, dass es sich hierbei um bewegliche Methylengruppen ( $\text{Pyr-CH}_2\text{-O}$ ;  $\text{O-CH}_2\text{-Ox}$ ) handelt.



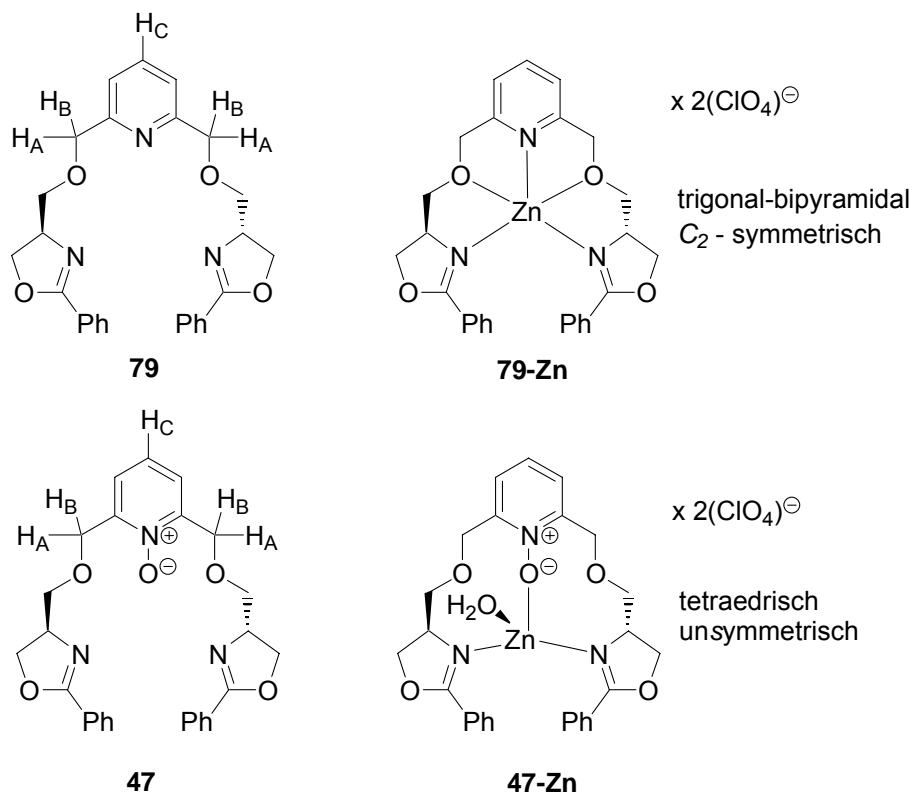
**Abbildung D-3:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **LO-Ox** (**47**) (unten) und des Zink(II)-Komplexes  $[\text{Zn}(\text{LO-Ox})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$  (oben).

Der synthetisierte Ligand **LO-Ox** und sein Zn-Komplex waren als Fortsetzung der Untersuchungen von *M. Seitz* mit seinem Liganden **79** (Abbildung D-5) dargestellt. Ein einziger Unterschied in beiden Liganden ist die Anwesenheit eines Sauerstoffatoms am Pyridinring, was im Vergleich zum Liganden **79** zur Bildung zweikerniger Komplexe führen sollte (Abbildung D-4).



**Abbildung D-4:** Erwartete und erhaltene Strukturen des Liganden (47).

Die experimentellen Daten (Massenspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse) zeigen aber, dass nur ein Metall komplexiert wird.



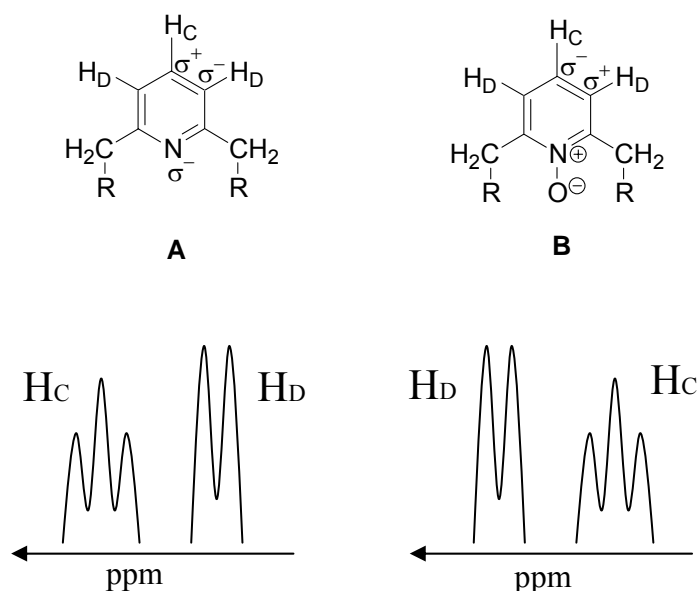
**Abbildung D-5:** Ligand (79) und der entsprechende Zink(II)-Komplex (79-Zn) nach Seitz im Vergleich mit dem Liganden (47) bzw. Komplex (47-Zn).

Tabelle D-1 stellt die wichtigsten NMR-Signalverschiebungen von freien Liganden (47, 79) und Zn-Komplexen (47-Zn, 79-Zn) im Vergleich dar.

**Tabelle D-1:** Verschiebungen signifikanter Signale von freien Liganden (47, 79) und Zn-Komplexen (47-Zn, 79-Zn). (vgl. Abbildung D-5)

	freier Ligand <b>79</b> , $\delta$ [ppm]	freier Ligand <b>47</b> , $\delta$ [ppm]	Komplex <b>79-Zn</b> , $\delta$ [ppm]	Komplex <b>47-Zn</b> , $\delta$ [ppm]
H <sub>A</sub>	4.58	4.69	5.06-4.88	5.35-4.55
H <sub>B</sub>	4.58	4.69	5.06-4.88	5.35-4.55
H <sub>C</sub>	7.90	7.24	8.12	8.09
C2 (Ox)	164.9	165.0	175.4	173.5

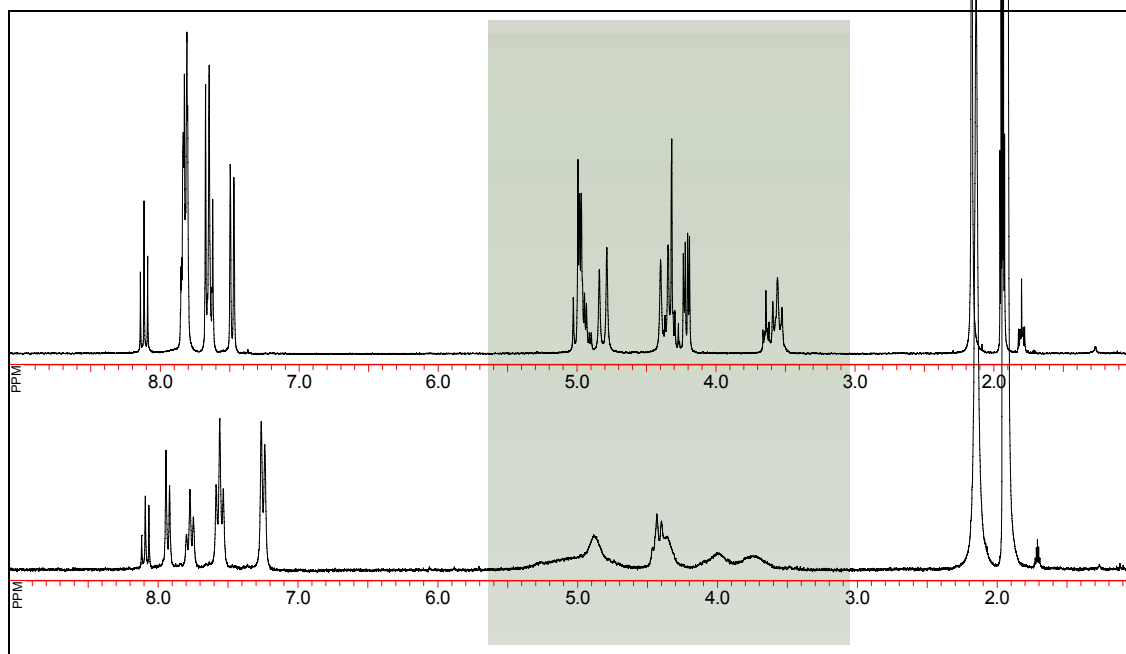
Der Vergleich der Verschiebungen signifikanter Signale aus Tabelle D-1 zeigt, dass kein großer Unterschied beobachtet werden kann. Alle Signale freier Liganden werden nach der Komplexierung nach links verschoben. Der bemerkenswerte Unterschied in  $\Delta\delta(\text{H}_\text{C})_{\text{komp-frei}}$  0.22 für **79** bzw. 0.87 für **47** ist mit dem Einfluss des Sauerstoffatoms zu erklären. Beim Vergleich von Strukturen **A** und **B** (Abbildung D-6) an Hand experimenteller Daten kann festgestellt werden, dass die Signallage von H<sub>C</sub> (Triplet) und H<sub>B</sub> (Doublet) in beiden Strukturen umgekehrt ist. Diese Regelmäßigkeit wurde jedoch bei den entsprechenden Komplexen dieser Liganden nicht beobachtet.



**Abbildung D-6:** Die Darstellung allgemeiner Strukturen **A** (Pyridin-Derivate) und **B** (Pyridine-N-oxid-Derivate) mit schematischer Zeichnung der Signale von Protonen H<sub>C</sub> und H<sub>B</sub>.

Abbildung D-7 stellt die Spektren von **79-Zn** und **47-Zn** nochmals zusammen. Die koordinierenden verbrückten Sauerstoffatome des Komplexes **79-Zn** führen zur Bildung einer rigiden Struktur und als Folge sind die gut aufgelösten Signale

aliphatischer Protonen im Spektrum zu sehen. Wenn der Abstand zwischen Zn-Atom und den verbrückten Sauerstoffatomen zu groß ist, kann Zink keine pentakoordinierte Struktur bilden. Sauerstoffatome bleiben unverbunden, folglich führt die Beweglichkeit der Methylengruppen zu verbreiteten Signalen aliphatischer Protone im Spektrum.



**Abbildung D-7:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **79-Zn** nach Seitz (oben) und des Zink(II)-Komplexes **47-Zn** (unten).

Da das Zinkatom nur drei Koordinationsstellen im Komplex mit dem Liganden hat, wird ein Wassermolekül zusätzlich koordiniert. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine asymmetrische Anordnung des Komplexes **47-Zn**, welcher tetraedrische Geometrie hat (Abbildung D-8).

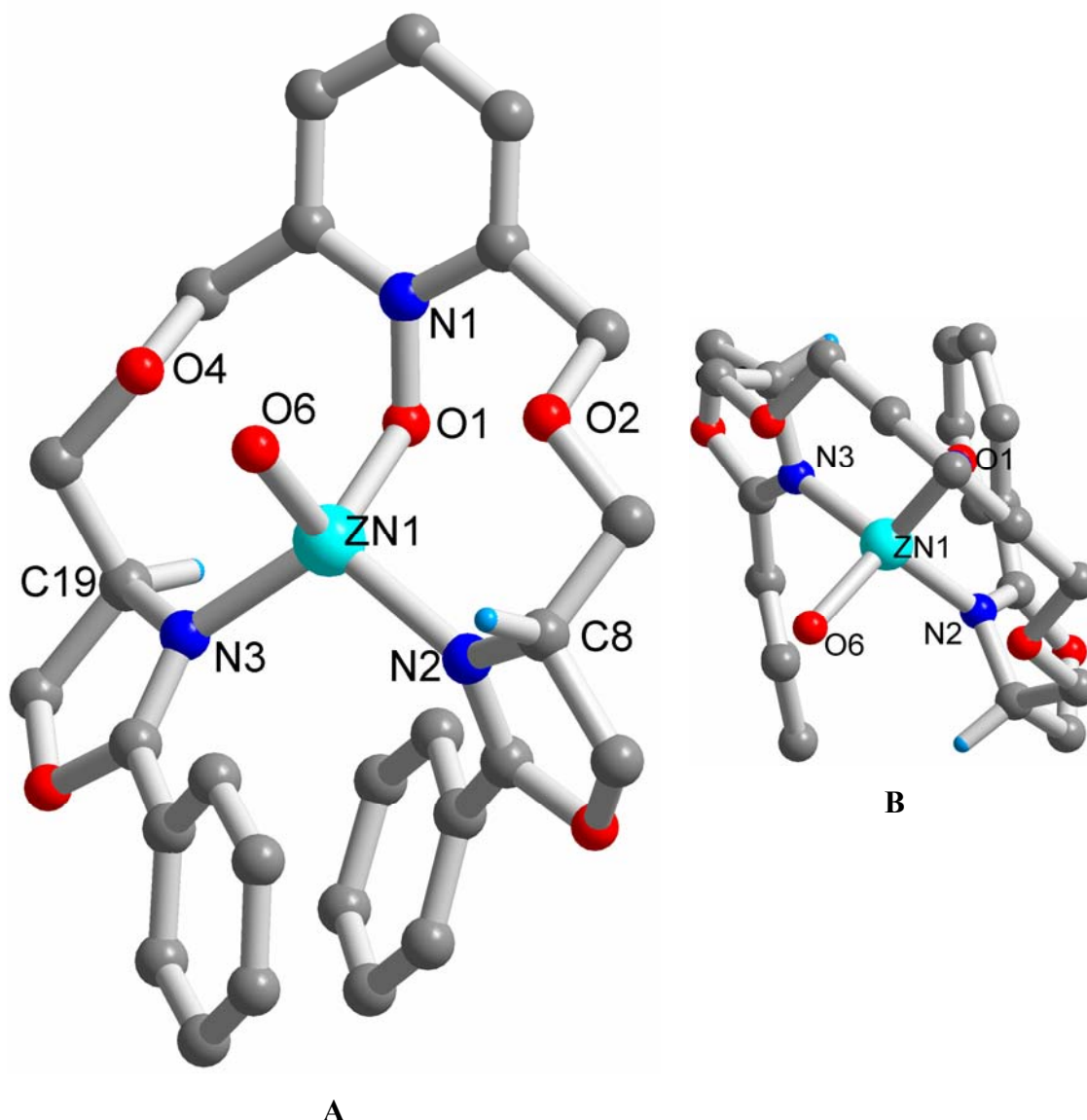
Tabelle D-2 zeigt die Bindungslängen zwischen Metall und Koordinationsstelle mit den entsprechenden Winkeln. Bindungslänge ZN1-O1, ZN1-O6 sind fast identisch und um ca. 1 Å länger als die Abstände ZN1-O2 (2.888) ZN1-O4 (2.9444). Die entsprechenden Abstände zwischen Zn und den verbrückten Sauerstoffatomen im Komplex **79-Zn** sind 2.220 und 2.275 Å.

**Tabelle D-2:** Bindungslängen (Zn-Koordinationsstelle) im Komplex **47-Zn** mit den entsprechenden Winkeln.

Atome	Abstand, [Å]
-------	--------------

Atome	Winkel, [°]
-------	-------------

ZN1-O1	1.9654	O(1)-Zn(1)-O(6)	111.61
ZN1-O6	1.9913	O(1)-Zn(1)-N(2)	105.82
ZN1-N2	2.0012	O(1)-Zn(1)-N(3)	111.19
ZN1-N3	2.0056	O(6)-Zn(1)-N(2)	111.99
		O(6)-Zn(1)-N(3)	105.59
		N(2)-Zn(1)-N(3)	110.76

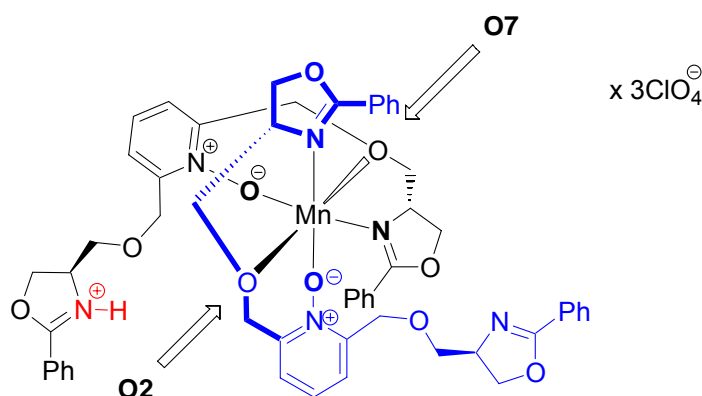


**Abbildung D-8:** Kristallstruktur für **47-Zn**. (Wasserstoffatome ausgeblendet, außer den zwei Oxazolinprotonen)

### D.3 [Mn(LO-Ox)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MeCN

Ein nächstes Beispiel der mit der Röntgenstrukturanalyse untersuchten Struktur ist der Komplex  $[\text{Mn}(\text{LO-Ox})_2\text{H}^+](\text{ClO}_4)_3\text{MeCN}$  (**47-Mn**, Abbildung D-10). Mangan mit sechs Koordinationsatomen weist eine verzerrte oktaedrische Geometrie auf. Aufgrund der Unmöglichkeit des Manganatoms, alle fünf verfügbare Koordinationsstellen des Liganden LO-Ox zu nutzen, wird die Koordinationssphäre mittels zweier Moleküle des Liganden gebildet. Dabei sind zwei Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom von jedem Liganden mit Mangan verbunden. Ein Oxazolin mit dem verbrücktem Sauerstoffatom bleiben in beiden Liganden frei, was mit einer höheren Affinität des Mangans zum Sauerstoff als zum Stickstoff erklärt werden könnte.

Die bei der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten zeigen, dass 3 Perchlorationen in der Elementarzelle eindeutig zu lokalisieren sind. Das kann bedeuten, dass der Ligand mit  $\text{Mn}^{2+}$  eine positive Ladung tragen muss. In der Differenz-Fourier-Synthese befindet sich ein Peak neben dem N3-Atom (Abbildung D-9), der auch vom Abstand her ein H-Atom sein kann. In der Verfeinerung bleibt dieses H3n stabil am N3 fixiert, die Rechnungen konvergieren ohne Probleme und der  $wR2$  wird sogar etwas besser. Wie dieses H3n-Atom auf die Molekül übertragen wird, ist mit Redoxprozessen bei der Komplexierung zu erklären.



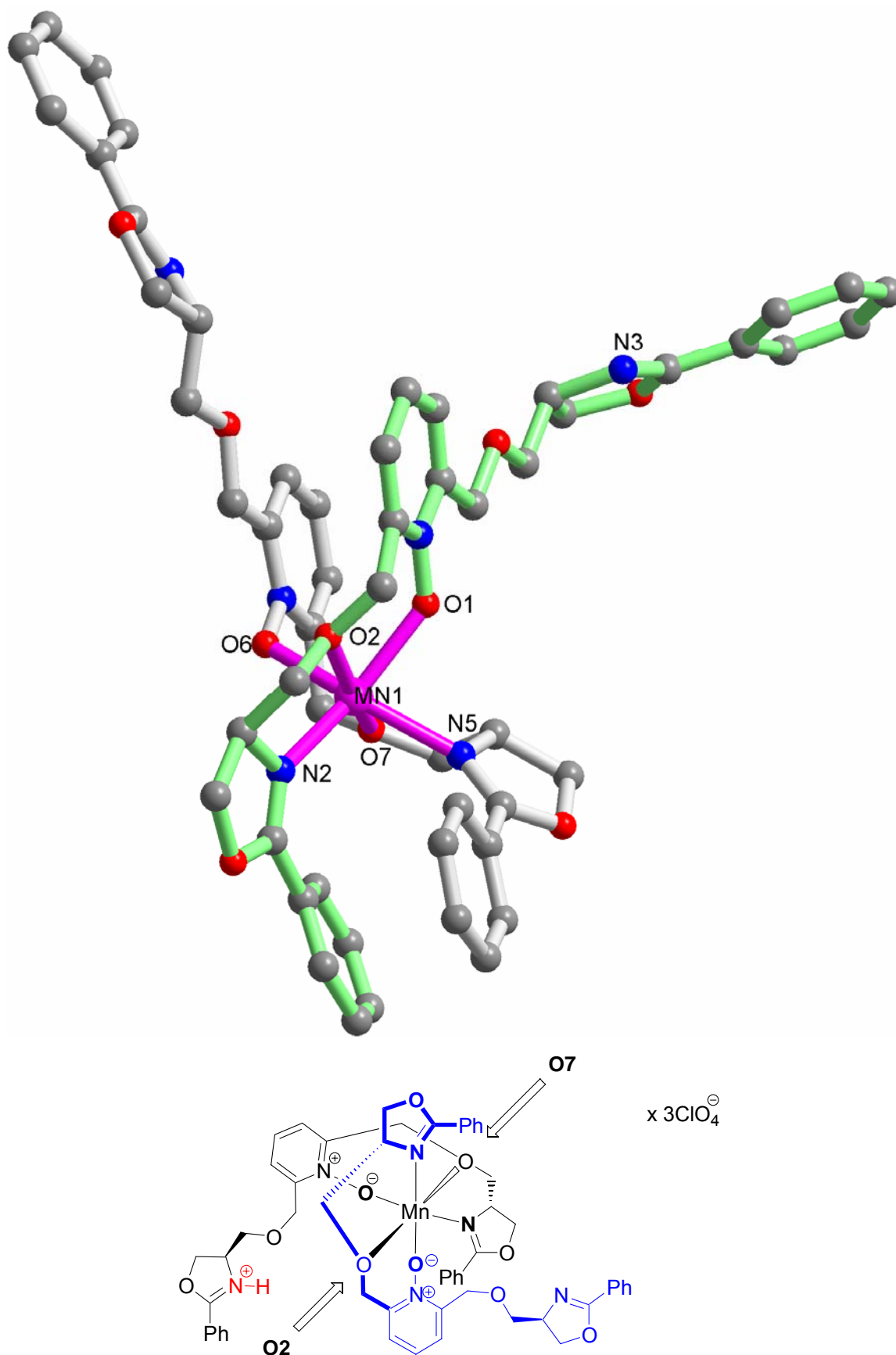
**Abbildung D-9:** Komplex  $[\text{Mn}(\text{LO-Ox})_2\text{H}^+](\text{ClO}_4)_3\text{MeCN}$  (**47-Mn**) mit verzerrter oktaedrischer Geometrie.

Tabelle D-3 zeigt die Bindungslängen Metall-Koordinationsstelle mit den entsprechenden Winkeln.



**Tabelle D-3:** Bindungslängen (Mn-Koordinationsstelle) im Komplex  $[\text{Mn}(\text{LO-Ox})_2\text{H}^+](\text{ClO}_4)_3\text{MeCN}$  (**47-Mn**) mit den entsprechenden Winkeln.

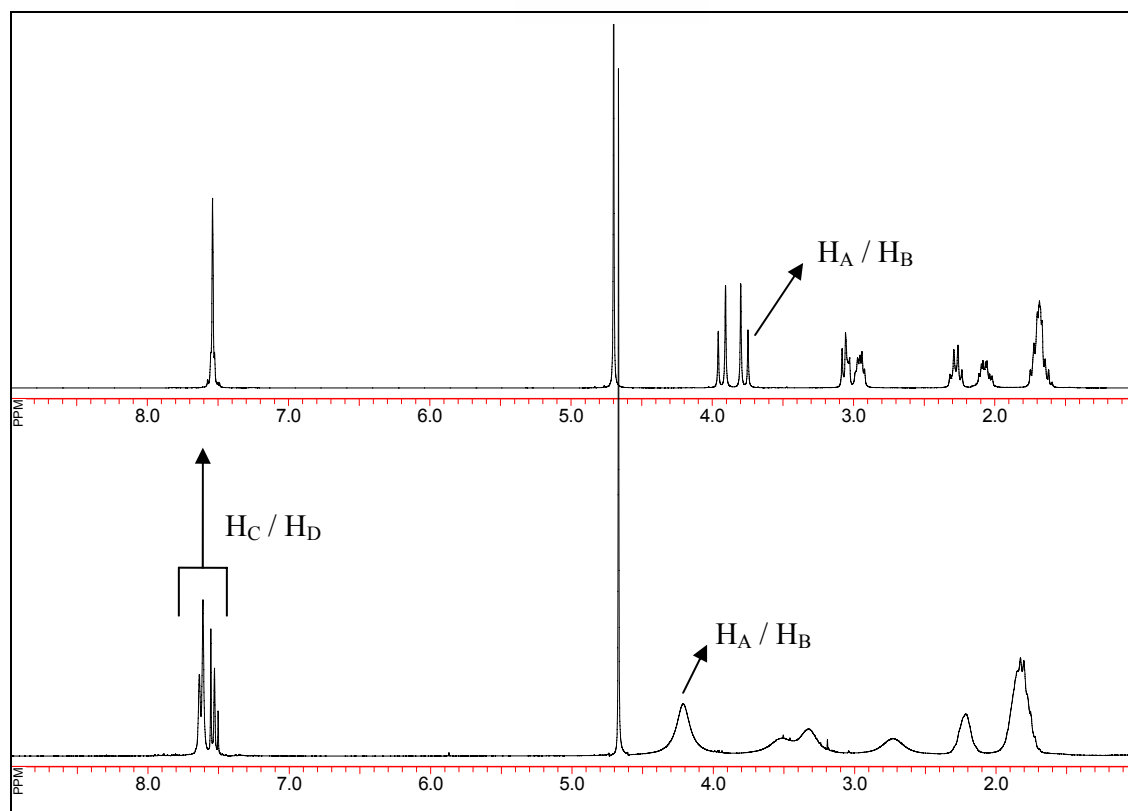
Atome	Abstand, [Å]	Atome	Winkel, [°]
Mn(1)-O(1)	2.139(3)	O(1)-Mn(1)-O(2)	76.93(12)
Mn(1)-O(2)	2.288(3)	O(1)-Mn(1)-O(6)	94.98(12)
Mn(1)-O(6)	2.150(3)	O(1)-Mn(1)-O(7)	94.97(12)
Mn(1)-O(7)	2.309(3)	O(1)-Mn(1)-N(2)	150.19(13)
Mn(1)-N(2)	2.202(3)	O(1)-Mn(1)-N(5)	80.93(13)
Mn(1)-N(5)	2.231(4)	O(2)-Mn(1)-O(6)	93.42(12)
		O(2)-Mn(1)-O(7)	165.57(12)
		O(2)-Mn(1)-N(2)	74.37(12)
		O(2)-Mn(1)-N(5)	118.57(13)
		O(6)-Mn(1)-O(7)	75.19(12)
		O(6)-Mn(1)-N(2)	94.60(12)
		O(6)-Mn(1)-N(5)	145.37(13)
		O(7)-Mn(1)-N(2)	114.78(12)
		O(7)-Mn(1)-N(5)	70.98(13)



**Abbildung D-10:** Kristallstruktur für **47-Mn.** (Wasserstoffatome ausgeblendet)

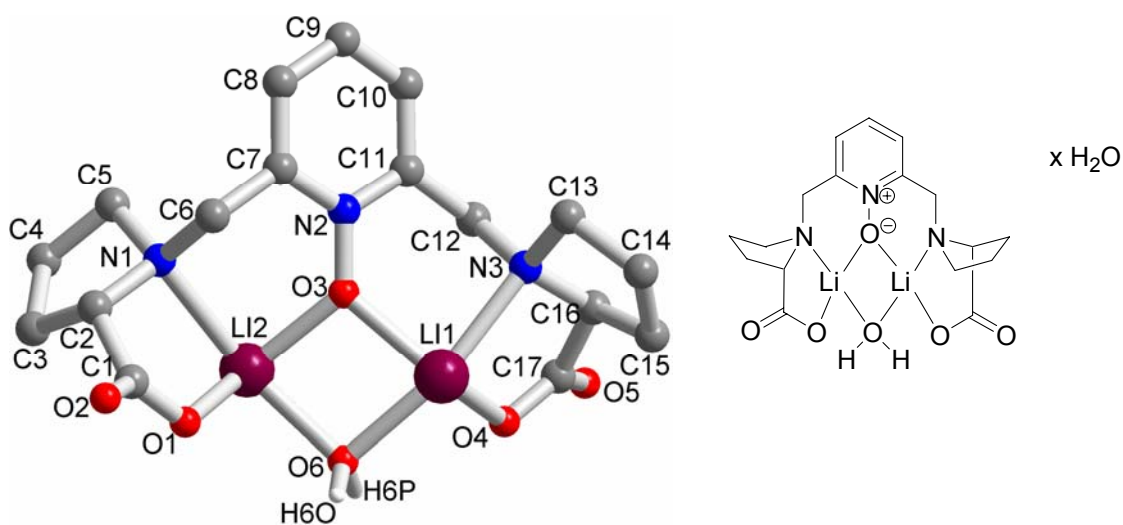
**D.4 Li<sub>2</sub>(LN-SPro)2H<sub>2</sub>O**

Abbildung D-11 zeigt unten das Spektrum der freien Säure **49c** und darüber das Spektrum des entsprechenden Li-Salzes **49b** in Deuteriumoxid. Die Verschiebung der H<sub>A</sub> / H<sub>B</sub> - Signale zu höheren ppm in freier Säure ist deutlich zu erkennen und damit zu erklären, dass der Ligand in der Form eines Zwitteriones existiert. Es sind im oberen Spektrum Signale aromatischer Wasserstoffatome, die in **49c** erwartete Triplet und Doublet bilden, nur als ein Signal sichtbar.



**Abbildung D-11:** <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **49c** (unten) und **49b** (oben).

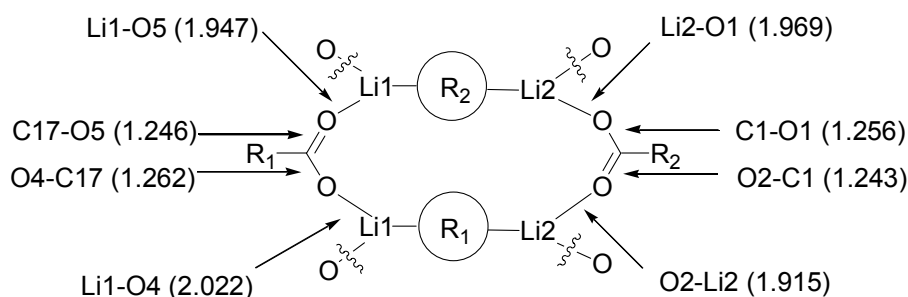
Aus Isopropanol umkristallisiertes **49b** bildet Kristalle mit der Zusammensetzung **49b** : H<sub>2</sub>O = 1 : 2 (Abbildung D-12).



**Abbildung D-12:** Kristallstruktur für **49b**. (Wasserstoffatome ausgeblendet, außer Wassermolekül).

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass im Kristall diskrete Einheiten **49b** · H<sub>2</sub>O vorliegen, die eine kristallographisch bedingte C<sub>2</sub>-Achse enthalten. Das Lithiumsalz bildet Ketten, die aus pentakoordinierten Lithium-Kationen aufgebaut sind.

Der Kern dieses Komplexes wird von einem aus zwei Lithium- und zwei Sauerstoffatomen bestehenden, nahezu planaren Vierring gebildet. Die Li-O-Abstände im Vierring betragen abwechselnd 2.08, 2.04 und 2.12, 2.13 Å. Der Abstand zwischen den beiden Li-Atomen beträgt 3.18 Å. An jedes Lithiumatom sind neben den beiden Sauerstoffatomen des Vierrings noch zwei Sauerstoffatome der Carbonylgruppen und ein Stickstoffatom des Pyrrolidinrings koordinativ gebunden. Die Li-O-Abstände sind auf der schematischen Abbildung D-13 zu sehen.



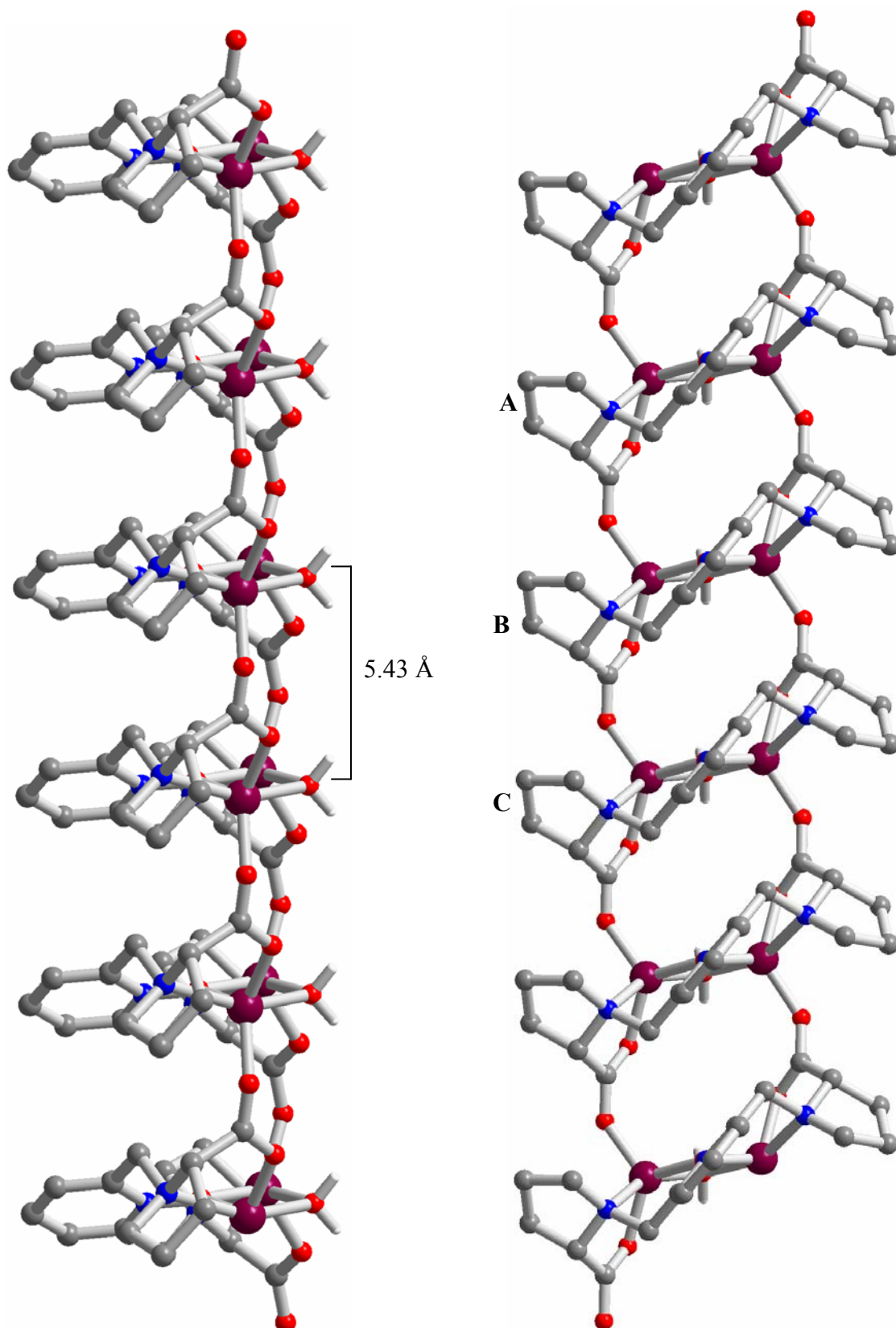
**Abbildung D-13:** Li-O(Carboxygruppe) Abstände des Komplexes **49b**.

Die Li-N-Abstände sind mit allen Li-X-Abständen und mit entsprechenden Winkeln in der Tabelle D-4 aufgezeigt.

**Tabelle D-4:** Bindungslängen (Li-Koordinationsstelle) im Salz (**49b**) mit den entsprechenden Winkeln.

Atome	Abstand, [Å]	Atome	Winkel, [°]
O(1)-Li(2)	1.970	Li(1)-O(3)-Li(2)	100.8
O(3)-Li(1)	2.080	Li(1)-O(6)-Li(2)	96.7
O(3)-Li(2)	2.045	O(5)-Li(1)-O(6)	100.3
O(4)-Li(1)	2.023	O(3)-Li(1)-O(5)	115.2
O(5)-Li(1)	1.947	O(4)-Li(1)-O(5)	119.6
O(6)-Li(1)	2.120	O(4)-Li(1)-O(6)	90.5
O(6)-Li(2)	2.135	O(6)-Li(1)-N(3)	154.3
N(1)-Li(2)	2.370	O(3)-Li(1)-O(4)	125.2
N(3)-Li(1)	2.280	O(3)-Li(1)-N(3)	86.2
		O(4)-Li(1)-N(3)	78.91
		O(5)-Li(1)-N(3)	105.3
		O(3)-Li(1)-O(6)	81.0
		O(3)-Li(2)-O(6)	81.4
		O(6)-Li(2)-N(1)	156.8
		O(1)-Li(2)-O(3)	119.4
		O(1)-Li(2)-N(1)	78.5
		O(3)-Li(2)-N(1)	86.1
		O(2)-Li(2)-O(6)	104.4
		O(1)-Li(2)-O(2)	125.9
		O(2)-Li(2)-O(3)	114.1
		O(2)-Li(2)-N(1)	98.5
		O(1)-Li(2)-O(6)	90.7

Ein Ausschnitt der gebildeten Kette ist in der Abbildung D-14 dargestellt. Ein Lithiumatom der Einheit **B** koordiniert ein Sauerstoffatom der Carboxygruppe der Einheit **A**. Das andere Li-Atom der Einheit **B** wird mit dem Sauerstoff der Einheit **C** koordinativ verbunden. Auf solche Weise wird die ganze Kette aufgebaut. Der Abstand zwischen Wiederholungseinheiten beträgt 5.43 Å.



**Abbildung D-14:** 1D-Kette mit der Wiederholungseinheit **49b**. (Wasserstoffatome ausgeblendet, außer Wassermolekül)

## E. Katalysen

### E.1 Oxidation aliphatischer CH-Bindungen

#### E.1.1 Allgemeine Vorbemerkung

Die direkte Oxidation von Kohlenwasserstoffen erfordert drastische Bedingungen, wie zum Beispiel hohe Drücke und hohe Temperaturen und liefert Produktgemische, die auch polyoxygenierte Verbindungen enthalten.<sup>79</sup> Bis heute wurden nur wenige Katalysatorsysteme entwickelt, die basierend auf CH-Aktivierung die Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen ermöglichen.<sup>80</sup>

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich erläutert, wurden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden auch mit dem Ziel entwickelt, wirksame Oxidationskatalysatoren für nicht aktivierte Substanzen zu erhalten. Als schwierigste und zugleich interessanteste Substrate gelten Alkane. Es wurde in den letzten Jahren von einigen Beispielen berichtet, die, ebenfalls dargestellt als Methan Monooxygenase Analoga, in moderaten Umsätzen gesättigte Kohlenwasserstoffe aktivieren können.

Der in der Abbildung E-1 vorgestellte Ligand Tris[(2-pyridyl)methyl]amin (**TPA**) als MMO-Modellverbindung bewirkt in Form seines Eisen(III)-Komplexes die Oxidation von Alkanen in Verbindung mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Sauerstoffquelle.<sup>81</sup>

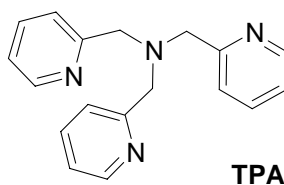


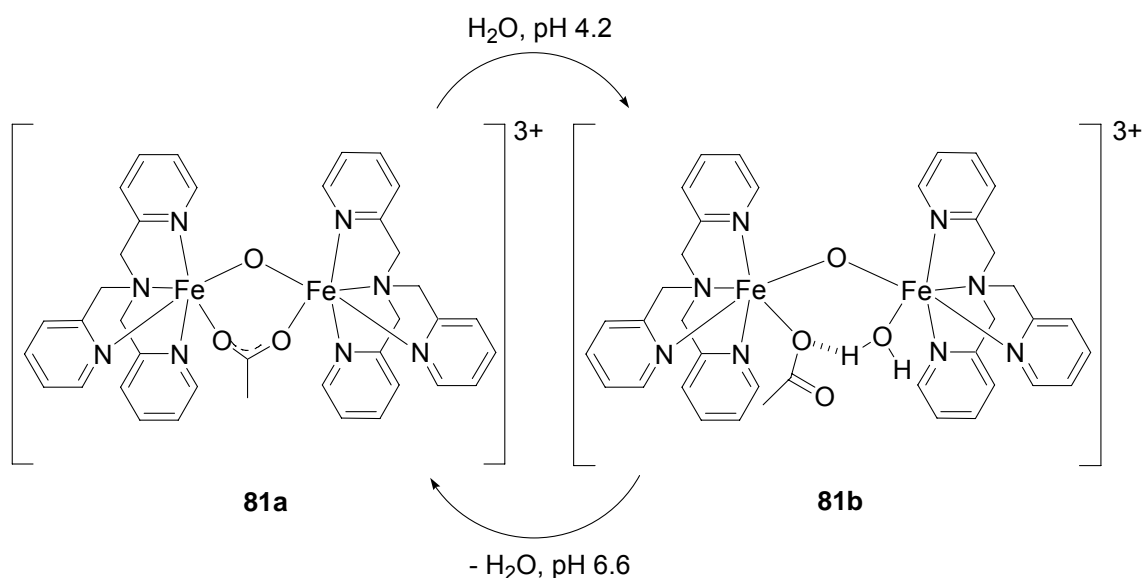
Abbildung E-1: Ligand TPA.

<sup>79</sup> R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, **1991**, Academic Press, New York.

<sup>80</sup> R. A. Periana, G. Bhalla, W. J. Tenn, K. J. H. Young, X. Y. Liu, O. Mironov, C. J. Jones, V.R. Ziatdinov, *J.Mol. Catal. A: Chemical*, **2004**, 220, 7.

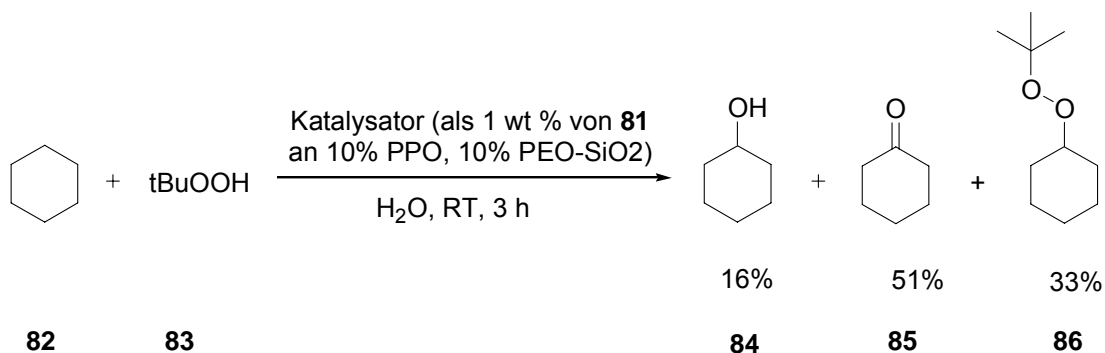
<sup>81</sup> K. Neimann, R. Neumann, A. Rabion, R. M. Buchanan, R. H. Fish, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3575.

*Neimann et al.* setzten den Kohlenwasserstoff und das Peroxid in Gegenwart von 1.0 mol% des Katalysators  $[\text{Fe}_2\text{O}(\eta^1\text{-H}_2\text{O})(\eta^1\text{-OAc})(\text{TPA})_2]^{3+}(\text{X})_3$  (**81b**) im Wasser miteinander um. Es wurde gefunden, dass der Komplex **81** in zwei Formen existiert, wobei die zweite Form **81b** eine viel höhere Aktivität bei der Oxidation von wasserlöslichen Alkoholen besitzt (Abbildung E-1).



**Abbildung E-1:** Bildung der aktiven Form  $[\text{Fe}_2\text{O}(\eta^1\text{-H}_2\text{O})(\eta^1\text{-OAc})(\text{TPA})_2]^{3+}$  (**81b**) des Komplexes **81** nach *Neimann et al.*<sup>81</sup>

Der Eisen(III)-Komplex des oben gezeigten Liganden **TPA** oxidiert z.B. Cyclohexan bei pH 4.2 mit einer ‚turn over number‘ von insgesamt 238 zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexyl-*tert*-butylperoxid.<sup>81</sup> (Abbildung E-2)



**Abbildung E-2:** Oxidation von Cyclohexan mit **TPA** als Ligand.



Weitere Ergebnisse sind in Tabelle E-1 zusammengestellt. Die in Prozent angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Summe der Produkt. Von allen 5 Kohlenwasserstoffen wurde Cyclohexan mit höchster TON oxidiert.

**Tabelle E-1:** Ergebnisse der Oxidation von Alkanen<sup>a)</sup> nach *Neimann et al.*

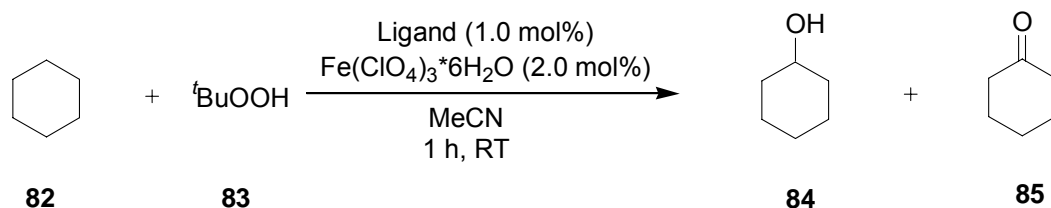
Eintrag	Substrat	total TON	Produkte	(% Ausbeute) <sup>b)</sup>
1	Cyclohexan	238	Cyclohexanon	51
			Cyclohexanol	16
			Cyclohexyl- <i>tert</i> -butylperoxid	33
2	Cycloheptan	146	Cycloheptanon	55
			Cycloheptanol	19
			Cycloheptyl- <i>tert</i> -butylperoxid	26
3	Tetrahydronaphtalen	141	$\alpha$ -Tetralon	94
			$\alpha$ -Tetralol	6
4	Ethylbenzol	157	Acetophenon	72
			1-Phenylethanol	28
5	n-Nonan	31	2-, 3-, 4-Nonanon	68
			2-, 3-, 4-Nonanol	32

a) *Bedingungen:* 0.38 mmol Alkan, 3.8 mmol TBHP in 5 mL Wasser bei pH 4.2 mit 0.38  $\mu$ mol Prekatalysator (1 wt % **81** an 10 % PPO, 10 % PEO-SiO<sub>2</sub>), 3 h, RT.

b) Ausbeute bezogen auf die Summe der Produkte. Ausbeute bezogen auf TBHP: 80-90 %.

### ***E.1.2 Durchführung der Katalysen***

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die als MMO Analoga synthetisierten Liganden ebenfalls auf ihre Wirksamkeit als Nichthäm-Oxidationskatalysatoren untersucht werden. Um die Reaktivität gegenüber gesättigten Kohlenwasserstoffen zu testen, wurde versucht, Cyclohexan zu oxidieren. (Abbildung E-4)



**Abbildung E-4:** Oxidation von Cyclohexan mit TBHP als Oxidationsmittel.

Die Wahl fiel auf Cyclohexan als Beispiel für einen gesättigten Kohlenwasserstoff, da hier zwar sowohl der Alkohol, als auch das Keton als Produkt zu erwarten sind, aber keine unterschiedlichen Regioisomere entstehen können. Weil es sich bei allen Liganden um neutrale Spezies handelt, scheint es nach dem Stand der Forschung am sinnvollsten, ausgehend vom Fe(III)-Komplex mit Peroxiden als Oxidationsmittel zu arbeiten. Die Katalysen wurden in Anlehnung an eine Publikation von *J.-B. Verhac*<sup>82</sup> durchgeführt. Tabelle E-2 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Es wurden 8 Liganden in der Eisen-katalysierten Oxidation von Cyclohexan getestet. Die Eisenkomplexe wurden, wie in Kapitel D beschrieben, *in situ* hergestellt. Es wurde eine Katalysatormenge von 1.0 mol% bezogen auf das Oxidationsmittel verwendet. Cyclohexan lag in zehnfachem Überschuss vor. Die Reaktion wurde jeweils durch Zugabe von TBHP gestartet. Die „turn over“ Zahlen wurden mittels Gaschromatographie unter Verwendung von Brombenzol als internem Standard bestimmt.

Eintrag 1 (Tabelle E-2) zeigt den Blindwert, also die Ausbeute an Produkt, die durch Einsatz von nicht komplexiertem Fe<sup>3+</sup> verursacht wird. Es wird hier eine TON von 7.6 für Cyclohexanol und 8.3 für Cyclohexanon erzielt. Alkohol und Keton werden in gleichem Maße gebildet, es gibt hier keine Selektivität bezüglich der Produkte.

<sup>82</sup> J.-M. Vincent, S. Bérnaïs-Barbry, C. Pierre, J.-B. Verhac, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1913.

**Tabelle E-2:** Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan. *Bedingungen:* TBHP (1.0 eq), Cyclohexan (10.0 eq), Ligand (1.0 mol%),  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2.0 mol%), Acetonitril, 1 h, RT; *Ansatzgröße:* 1.0 mmol.

Eintrag	Ligand	Cyclohexanol TON. <sup>a)</sup>	Cyclohexanon TON. <sup>a)</sup>
1	-	7.6	8.3
2	(LO-Ox) <sup>b)</sup>	1.3	1.2
3	(LO-Ox)	3.6	4.0
4	(LN-SPro)	1.5	4.9
5	(LN-OMe)	1.0	3.1
6	(LN-OH)	5.4	3.2
7	(LN-Pyr)	4.6	7.1
8	(LN-)	2.3	2.7
9	(LN-BH)	3.8	2.6
10	(LN-BBn)	4.2	2.9

a) TON. = mmol Produkt pro mmol Katalysator, bestimmt mittels GC,

b) 1 mol%  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde bei der Reaktion eingesetzt.

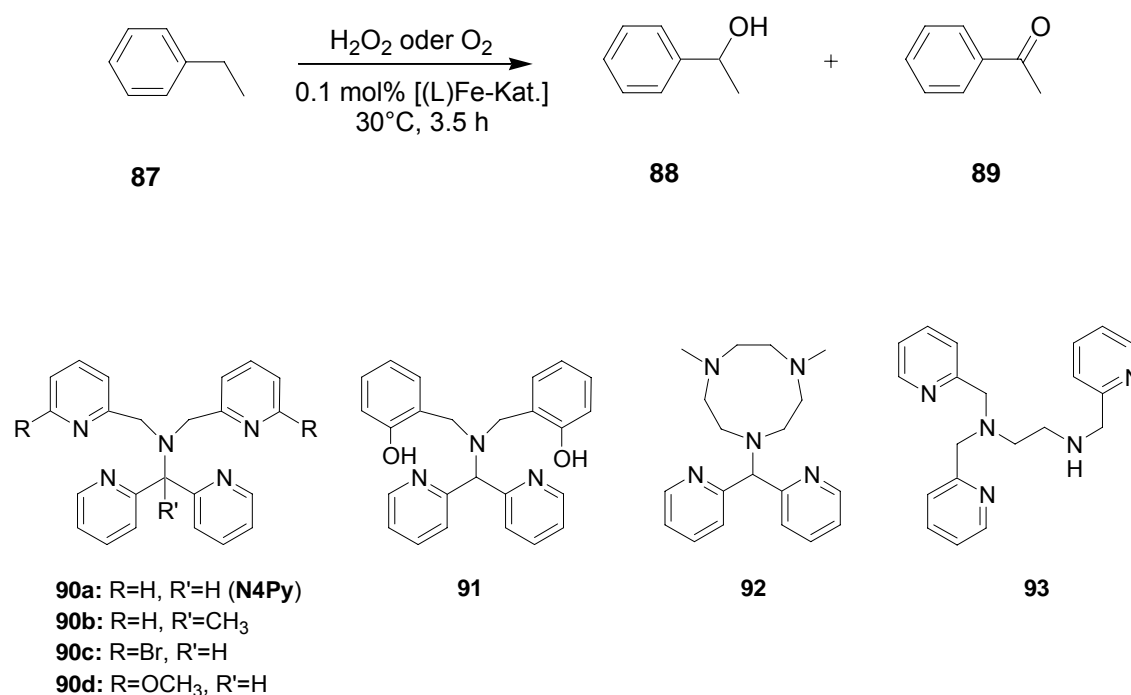
Bei Einsatz von Komplexen aus Metall und Ligand als Katalysator (Einträge 2-10) sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Das ist ein deutliches Zeichen dafür, dass das Metall komplexiert und so die Hintergrundreaktion unterdrückt wird. Für die Liganden **(LO-Ox)** und **(LN-)** erhält man nur noch einen ‚turn over‘ von 3.6 und 4.0 bzw. 2.3 und 2.7 für Alkohol und Keton (Einträge 3-8). Diese geringen Mengen an Produkt können auch durch Spuren an nicht komplexiertem Metall verursacht werden, da das Verhältnis von Alkohol zu Keton genauso wie beim Blindwert bei 1:1 liegt. Die Liganden **(LN-OH)**, **(LN-Pyr)** und **(LN-SPro)** scheinen in Form ihrer Peroxo-Komplexe als katalytisch aktive Spezies für die Produktbildung verantwortlich zu sein (Einträge 4, 6, 7).

## E.2 Oxidation benzylicher CH-Bindungen

### E.2.1 Allgemeine Vorbemerkung

Da bei der Oxidation gesättigter Alkane, wie in Kapitel E.1 dargestellt, nur geringe Reaktivitäten erreicht werden konnten, wurde nach einem leichter oxidierbaren Substrat gesucht. Als schwach aktivierte Substanzen gelten z.B. alkylsubstituierte Aromaten, die bevorzugt in benzylicher Stellung zu den entsprechenden Alkoholen und Ketonen oxidiert werden.<sup>83</sup>

Feringa *et al.* berichteten im Jahr 2003 von zahlreichen fünfzähligen Liganden, die in Form ihrer Eisenkomplexe Aktivität in der benzylichen Oxidation von Ethylbenzol mit Wasserstoffperoxid und auch mit Sauerstoff als Oxidationsmittel zeigen (Abbildung E-5).<sup>84</sup>



**Abbildung E-5:** Von Feringa *et al.* für die Oxidation von Ethylbenzol getestete fünfzählige Liganden.

<sup>83</sup> P. C. Bulman, T. J. McCarthy, *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, S. V. Ley (Eds.), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 7

<sup>84</sup> M. Klopstra, R. Hage, R. M. Kellog, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4581.

**Tabelle E-3:** Ergebnisse der Oxidation von Ethylbenzol.<sup>84</sup>

Eintrag	Ligand <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>	
		Alkohol <sup>b)</sup>	Keton <sup>b)</sup>	Alkohol <sup>b)</sup>	Keton <sup>b)</sup>
1	-	1.0	0	2.7	0.3
2	<b>90a</b>	9.4	5.3	4.8	6.5
3	<b>90b</b>	6.0	1.9	4.4	0.9
4	<b>90c</b>	8.9	6.8	4.3	5.9
5	<b>90d</b>	3.8	2.6	3.7	3.0
6	<b>91</b>	3.8	1.4	3.5	1.0
7	<b>92</b>	8.4	3.6	4.2	2.1
8	<b>93</b>	14.1	9.1	0.5	1.3

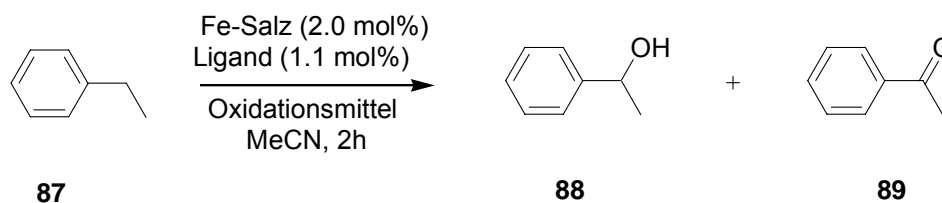
a) siehe Abbildung E-5

b) TON (turn over number, mmol Produkt pro mmol Katalysator pro 3.5h)

Generell werden bei der Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel niedrigere Ausbeuten erzielt als beim Einsatz von Wasserstoffperoxid. Während H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> den Alkohol als Hauptprodukt liefert, überwiegt bei der Oxidation mit Sauerstoff das Keton. Dies lässt auf einen unterschiedlichen Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel schließen. Während im Fall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tatsächlich Eisen-Hydroperoxospezies involviert zu sein scheinen, postulieren *Feringa et al.* für die Reaktion mit Sauerstoff folgenden Reaktionsablauf: Zunächst kommt es zu einer Autooxidation des Substrats unter Bildung von 1-Phenylethylhydroperoxid, welches dann von dem Eisenkatalysator zu den beobachteten Produkten zersetzt wird.

### ***E.2.2 Durchführung der Katalysen***

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls Ethylbenzol als Substrat verwendet. Als Oxidationsmittel kamen Wasserstoffperoxid und Sauerstoff zum Einsatz. Die Reaktionen wurden nach der Vorschrift von *Feringa et al.* in Gegenwart verschiedener Liganden, die in der Tabelle E-4 gekennzeichnet sind, durchgeführt. (Abbildung E-6)



**Abbildung E-6:** Oxidation von Ethylbenzol.

Tabelle E-4 schildert eine Zusammenstellung der durchgeführten Reaktionen und der erzielten Ergebnisse. Eintrag 1 zeigt den Blindwert, also die Ausbeute an Produkt, die durch Einsatz von nicht komplexiertem  $\text{Fe}^{3+}$  verursacht wird. Es wird hier eine TON von 1.2 für Cyclohexanol und 2.5 für Cyclohexanon bei der Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bzw. 1.9 und 0.3 bei  $\text{O}_2$  erzielt. Beim Einsatz von Komplexen aus Metall und Ligand als Katalysator (Einträge 2-9) ist eine schwache Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Das ist ein deutliches Zeichen dafür, dass das Metall komplexiert und so die Hintergrundreaktion beschleunigt wird. Für den Ligand (**LO-Ox**) erhält man einen ‚turn over‘ von 1.1 und 3.8 für Alkohol und Keton (Eintrag 3 / $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Diesen geringen Überschuss an Produkt im Vergleich mit dem Eintrag 2 kann auch durch nicht komplexiertes Metall verursacht werden, da der Ligand (**LO-Ox**) mononukleare Komplexe bildet. Liganden (**LN-OH**), (**LN-Pyr**) und (**LN-BBn**) scheinen in Form ihrer Peroxo-Komplexe als katalytisch aktivste Spezies für die Produktbildung verantwortlich zu sein (Einträge 7, 8, 11).

Es wurde auch getestet, wie die Erhöhung der Temperatur die Aktivität des Liganden (**LN-Pyr**) beeinflussen kann. Eine Zusammenstellung der erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle E-5.

**Tabelle E-4:** Ergebnisse der Oxidation von Ethylbenzol.

Eintrag	Ligand	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>	
		Alkohol <sup>a)</sup>	Keton <sup>a)</sup>	Alkohol <sup>a)</sup>	Keton <sup>a)</sup>
1	-	1.2	2.5	1.9	0.3
2	(LO-Ox) <sup>b)</sup>	<1	3.3	<1	<1
3	(LO-Ox)	1.1	3.8	<1	<1
4	(LN-SPro)	2.0	2.6	1.3	1.7
5	(LN-OMe)	1.6	2.5	<1	1.4
6	(LN-(Ph) <sub>2</sub> )	<1	1.4	<1	<1
7	(LN-OH)	1.3	4	<1	2.1
8	(LN-Pyr)	1.2	4.4	<1	1.3
9	(LN-)	1.4	3.3	<1	2.3
10	(LN-BH)	<1	2.7	<1	1.8
11	(LN-BBn)	1.1	4.2	<1	1.9

a) TON = mmol Produkt pro mmol Katalysator, bestimmt mittels GC,

b) 1 mol% Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O wurde bei der Reaktion eingesetzt.

Sowohl bei Raumtemperatur (Einträge 1 und 3) als auch bei einer Temperatur von 80°C (Einträge 2 und 4) konnte eine katalytische Aktivität der Komplexe festgestellt werden. Ethylbenzol wurde mit Wasserstoffperoxid durch das Ligandensystem bei 80°C deutlich besser oxidiert (Eintrag 2).

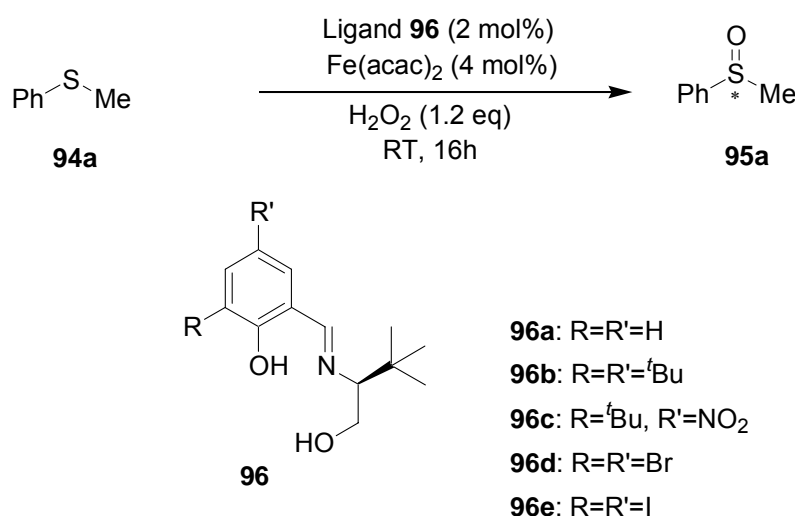
**Tabelle E-5:** Ergebnisse der Oxidation von Ethylbenzol. *Bedingungen:* Ethylbenzol (2.0mmol), Ligand (LN-Pyr) (1.1 mol%), Metallsalz (2.0 mol%), bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 2.0 mmol, bei O<sub>2</sub>: Sauerstoffatmosphäre.

Eintrag	Ligand	Temperatur	Oxidations- mittel	1-Phenylethanol	Acetophenon
				TON	TON
1	(LN-Pyr)	RT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.2	4.4
2	(LN-Pyr)	80°C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.4	7.1
3	(LN-Pyr)	RT	O <sub>2</sub>	0.5	1.3
4	(LN-Pyr)	80°C	O <sub>2</sub>	3	2.9

### E.3 Oxidation von Sulfiden

#### E.3.1 Allgemeine Vorbemerkung

Optisch aktive Sulfide sind eine Klasse wertvoller chiraler Auxiliare und Reagenzien in der asymmetrischen Synthese.<sup>85</sup> Die attraktivste Methode der Synthese ist die asymmetrische Oxidation einfach zugänglicher prochiraler Sulfide.<sup>86</sup> Im Rahmen dieser Arbeit stellt die Oxidation von Sulfiden eine interessante Reaktion dar um zu testen, ob die Metallkomplexe der synthetisierten Liganden als Chiralitätsüberträger fungieren können. Es existieren zahlreiche Beispiele in der Literatur, bei denen Eisenkomplexe chiraler Liganden als asymmetrische Katalysatoren in der Sulfidoxidation eingesetzt werden. Jüngst publizierten *Bolm et al.* die selektive Oxidation von Sulfiden mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines chiralen Eisenkatalysators.<sup>87</sup> (Abbildung E-7)



**Abbildung E-7:** Oxidation von Phenylmethylsulfid nach *Bolm et al.*

Tabelle E-6 fasst einen Teil der von *Bolm et al.* erzielten Ergebnisse zusammen. Es wurden Selektivitäten zwischen 26 und 59% *ee* bei moderaten Ausbeuten erreicht.

<sup>85</sup> M. C. Carreno, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1717.

<sup>86</sup> E. G. Mata, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, 117, 231.

<sup>87</sup> a) J. Legros, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 4225.

b) J. Legros, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 5487.



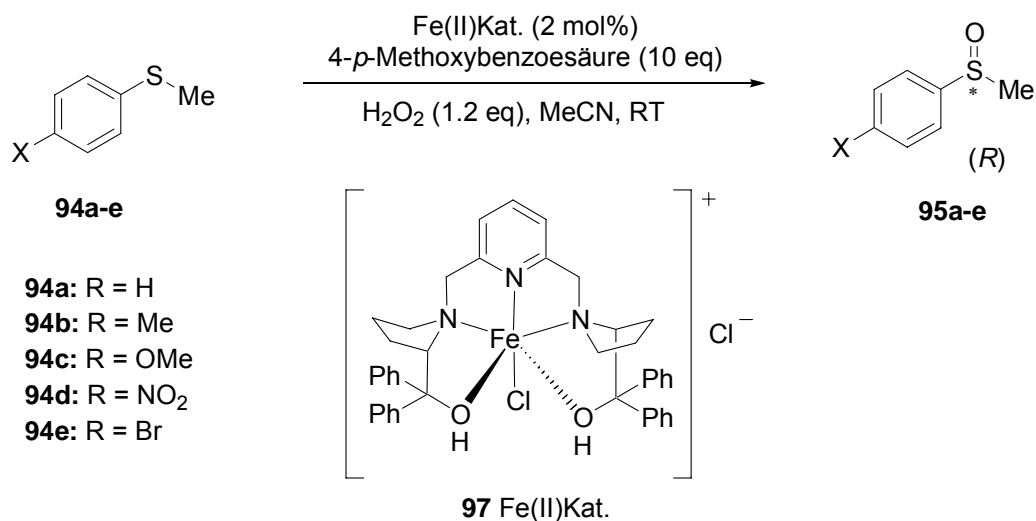
Durch Zusatz von *p*-Methoxybenzoesäure-Lithiumsalz als Additiv konnten sowohl die Ausbeute auf 63%, als auch der Enantiomerenüberschuß auf 90% gesteigert werden.

**Tabelle E-6:** Von *Bolm et al.* bei der Oxidation von Phenylmethylsulfid erzielte Ergebnisse.

Eintrag	Ligand	Ausbeute [%]	ee [%]
1	<b>96a</b>	27	26
2	<b>96b</b>	15	13
3	<b>96c</b>	27	23
4	<b>96d</b>	30	55
5	<b>96e</b>	36	59
6 <sup>a)</sup>	<b>96e</b>	63	90

a) Zugabe von 1mol% *p*-Methoxybenzoesäure-Lithiumsalz als Additiv.

Aus pentadentaten Liganden mit Pyrrolidinfragmenten gebildete Nichtthäm-Fe(II)-Komplexe sind auch bei der Oxidation von Arylmethylsulfiden von *Gebbink et al.* beschrieben.<sup>88</sup> (Abbildung E-8)



**Abbildung E-8:** Oxidation von Arylmethylsulfiden nach *Gebbink et al.*<sup>88</sup>

<sup>88</sup> S. Gosiewska, M. Lutz, A. L. Spek, K. Gebbink, J. M. Robertus, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 405.

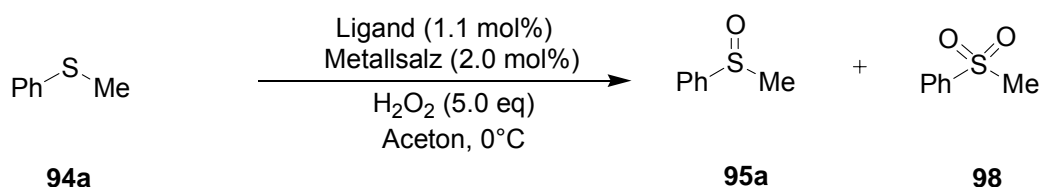
Dieses System zeigt eine hohe Selektivität bei der Sulfoxidbildung führt aber zu niedriger Enantioselectivität, auch wenn 4-Methoxybenzoesäure als Additiv eingesetzt wird. Tabelle E-7 fasst einen Teil der von *Gebbink et al.* erzielten Ergebnisse zusammen. Es wurden Enantioselectivitäten zwischen 11 und 27% *ee* bei guten Ausbeuten erreicht.

**Tabelle E-7:** Von *Gebbink et al.* bei der Oxidation von Arylmethylsulfiden erzielte Ergebnisse.<sup>88</sup>

Eintrag	X	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
1	H	85	27
2	Me	93	26
3	MeO	91	25
4	NO <sub>2</sub>	62	11
5	Br	89	19

### E.3.2 Durchführung der Katalysen

Durch die Oxidation eines prochiralen Sulfides sollte getestet werden, ob die Metallkomplexe der in dieser Arbeit synthetisierten Liganden als Chiralitätsüberträger fungieren können. Hierzu wurde der jeweilige Metallkomplex *in situ* hergestellt. Als Sulfid wurde Phenylmethylsulfid gewählt, ein gängiges Substrat in dieser Reaktion. Die Reaktionen wurden bei 0°C durchgeführt, um die Hintergrundreaktion möglichst gering zu halten. Es wurde neben Eisen auch Kupfer eingesetzt.



**Abbildung E-9:** Oxidation von Phenylmethylsulfid.

Zunächst wurden bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden Fe- und Cu-Metallsalze in Verbindung mit (LN-) und (LN-BBn) als Liganden getestet, um zu sehen, ob Enantioselektivitäten erzielt werden können.

**Tabelle E-8:** Ergebnisse der Oxidation von Phenylmethylsulfid.

Eintrag	Ligand	Metallsalz	t [h]	Sulfoxid[%](ee)	Sulfon[%]
1	-	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	5	35	-
2	(LN-)	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	5	67 (rac.)	-
3	(LN-BBn)	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	5	83 (rac.)	3
4	-	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	5	8	-
5	(LN-)	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	5	76 (rac.)	-
6	(LN-BBn)	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	5	89 (rac.)	-

a) Das Metallsalz wurde als Hexahydrat eingesetzt.

Tabelle E-8 zeigt, dass keines der eingesetzten Metallkomplexe eine optische Induktion im Produkt hervorruft, obwohl eine gute Beschleunigung der Reaktion vorhanden ist. Höhere Ausbeuten beim Einsatz des Kupfersalzes ist mit einer höheren Aktivität von oxo-Kupferzentren im Vergleich zu oxo-Eisenzentren zu erklären.

Um herauszufinden, ob die Enantioselektivität noch erreicht werden kann, wurde die Sulfoxidoxidation mit weiteren drei Liganden durchgeführt, die ein Sauerstoffatom als zusätzliches Koordinationszentrum haben. Kupferperchlorat wurde zur Komplexbildung eingesetzt.

**Tabelle E-9:** Ergebnisse der Kupfer-katalysierten Oxidation von Phenylmethyldisulfid.

Eintrag	Ligand	Metallsalz	T [°C]	t [h]	Sulfoxid[%]( <i>ee</i> )	Sulfon[%]
1	-	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0	10	8	-
2	(LN-(Ph) <sub>2</sub> )	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0	10	70 (rac.)	-
3	(LN-(Ph) <sub>2</sub> )	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	-20	10	48 (rac.)	-
4 <sup>b)</sup>	(LN-SPro)	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0	10	78 (rac.)	-
5 <sup>c)</sup>	(LN-SPro)	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0	10	69 (rac.)	-
6	(LN-OMe)	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0	10	62 (rac.)	-

a) Das Metallsalz wurde als Hexahydrat eingesetzt,

b) Als Lösungsmittel wurde Methanol eingesetzt,

c) Als Lösungsmittel wurde Wasser eingesetzt.

Tabelle E-9 zeigt, dass keines der eingesetzten Metallkomplexe eine optische Induktion im Produkt hervorruft. Ein Unterschied in der Katalyseaktivität mit dem Komplex **97**, der zumindest niedrige Enantioselektivität zeigt, kann man mit dem vorhandenen dinuklearen Zentrum erklären. Auch die Durchführung bei niedrigeren Temperaturen führte nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Im Fall des Liganden (**LN-SPro**) wurde anstelle von Aceton Methanol oder Wasser aufgrund besserer Löslichkeit des Komplexes eingesetzt, was jedoch auch keinen Effekt auf die Enantioselektivität der Reaktion zeigte (Einträge 4, 5).

## E.4 Addition von Nitromethan an Acetophenon

### E.4.1 Allgemeine Vorbemerkung

Die Nitroaldolreaktion stellt eine Schlüsselreaktion in der organischen Synthese dar, nämlich bei der Darstellung von  $\beta$ -Aminoalkoholen. Besonders interessante Arbeiten waren für uns von *Trost et al.* Er konnte zeigen, dass der fünffach koordinierende Ligand **19** die enantioselektive Addition von **90** in guter Ausbeute und mit hoher Enantioselektivität katalysiert (Abbildung E-10). Dabei koordiniert der verwendete Ligand an zwei Metallzentren und fungiert als binuklearer Komplex.<sup>89</sup>

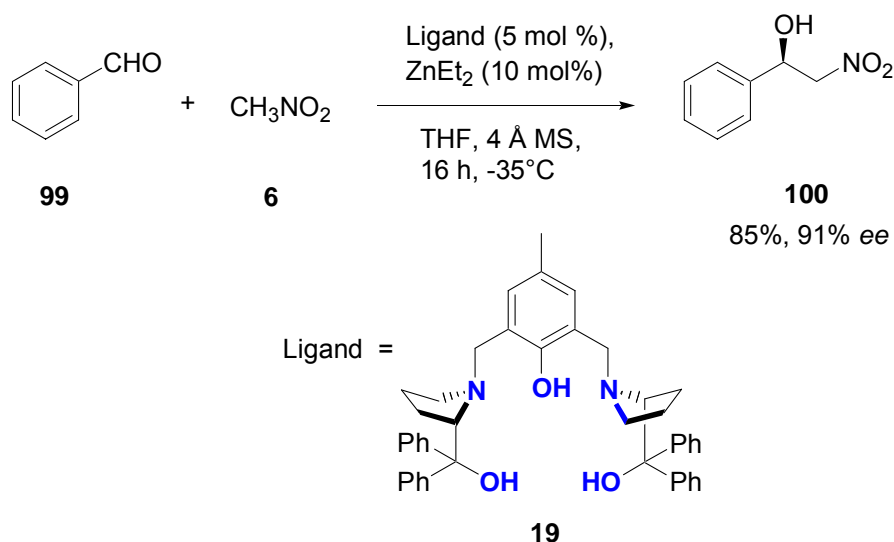
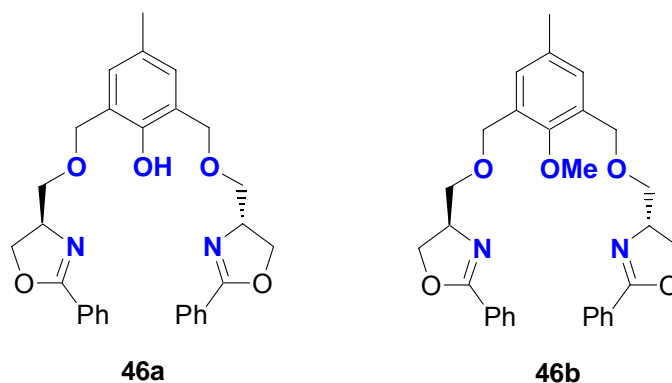


Abbildung E-10: Enantioselektive Nitroaldolreaktion nach Trost.<sup>90</sup>

Bei dieser Reaktion wurden auch ähnliche Liganden von Christian Geiger getestet:

<sup>89</sup> B. M. Trost, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12003.

<sup>90</sup> B. M. Trost, V. S. C. Yeh, H. Ito, N. Bremeyer, *Org. Lett.* **2000**, 4, 2621.



**Abbildung E-11:** Ligand nach Geiger (AK Reiser).

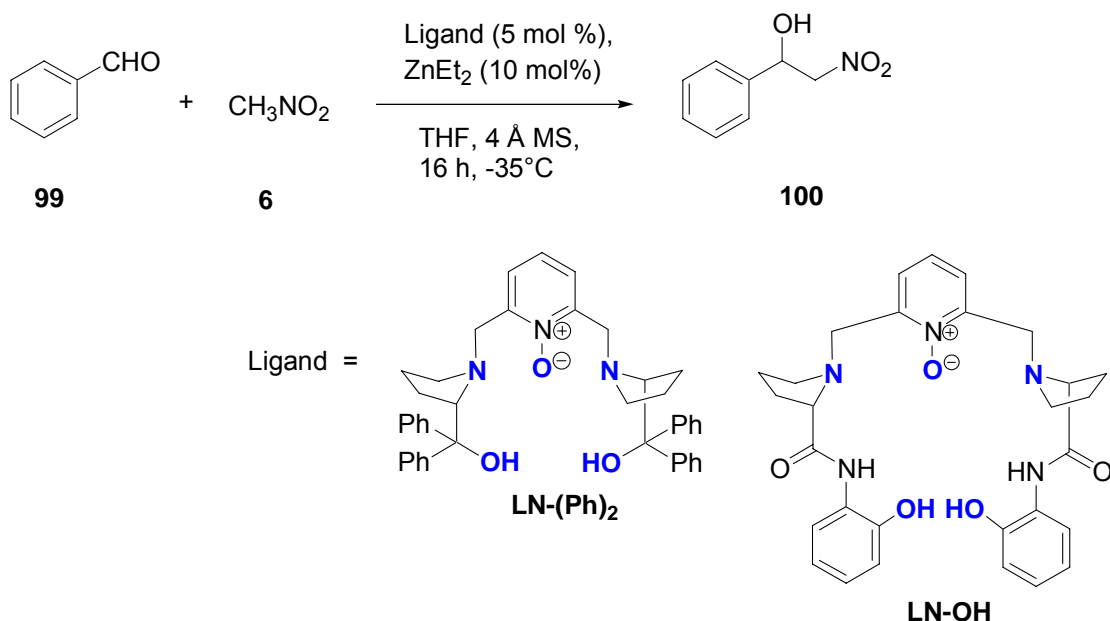
Ergebnisse der asymmetrischen Nitroaldolreaktion sind in der Tabelle E-10 zu sehen. Eine Erklärung dafür, warum sich Einträge 3 und 5 in ihren Ausbeuten unterscheiden und warum Eintrag 3 mit dem Ergebnis der Testreaktion vergleichbar ist, wird im Kapitel E.4.2 vorgeschlagen.

**Tabelle E-10:** Ergebnisse der asymmetrischen Nitroaldolreaktion.

Eintrag	Ligand	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	-	RT	24	51	(rac.)
2	46a	-40	17	-	-
3	46a	RT	24	58	(rac.)
4	46b	-40	17	-	-
5	46b	RT	24	82	(rac.)

#### ***E.4.2 Durchführung der Katalysen***

Durch die Nitroaldolreaktion eines Aldehyds mit Nitromethan sollte getestet werden, ob die Zink-Komplexe der in dieser Arbeit synthetisierten Liganden (**LN-(Ph)<sub>2</sub>**) und (**LN-OH**) als Chiralitätsüberträger fungieren können. Hierzu wurde der jeweilige Metallkomplex *in situ* hergestellt. Als Aldehyd wurde ebenfalls Benzaldehyd gewählt. Die Reaktionen wurden bei -40°C bzw. RT durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf mögliche chirale Induktion zu beobachten (Abbildung E-12).



**Abbildung E-12:** Enantioselective Nitroaldolreaktion mit dem Liganden **(LN-(Ph)<sub>2</sub>)** und **(LN-OH)**.

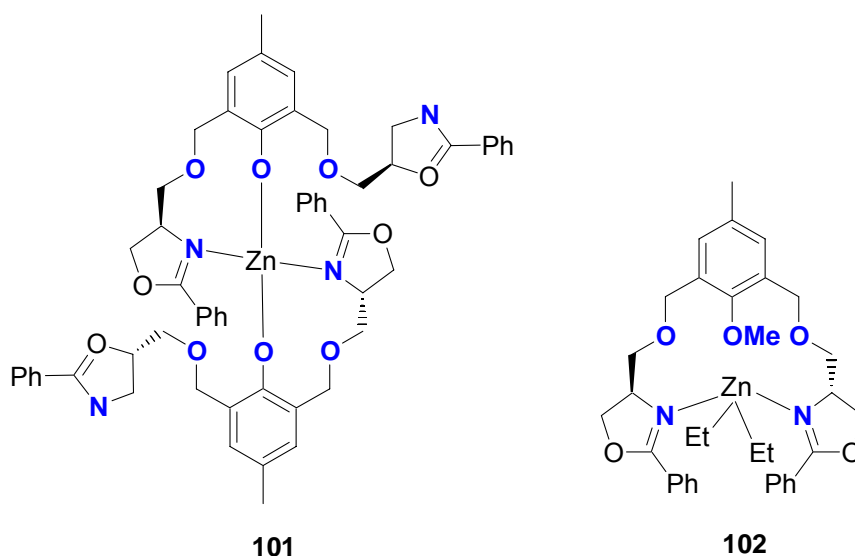
Bei -40°C konnte mit dem Ligand **(LN-OH)** kein Produkt isoliert werden (Eintrag 4). Im Fall von Ligand **(LN-(Ph)<sub>2</sub>)** sind nur Spuren vom Produkt zu sehen (Eintrag 2). Bei Raumtemperatur dagegen wurde in beiden Fällen ein Umsatz verzeichnet. Während die mit **(LN-OH)** erzielte Ausbeute niedriger als das Ergebnis der Testreaktion (vergleiche Einträge 1 und 5) war, wurde mit dem Liganden **(LN-(Ph)<sub>2</sub>)** eine höhere Ausbeute erhalten (Eintrag 3). In beiden Fällen konnte allerdings keine chirale Induktion festgestellt werden (Tabelle E-11).

**Tabelle E-1:** Ergebnisse der asymmetrischen Nitroaldolreaktion.

Eintrag	Ligand	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	-	RT	24	48	-
2	(LN-(Ph) <sub>2</sub> )	-40	24	5	(rac.)
3	(LN-(Ph) <sub>2</sub> )	RT	24	65	(rac.)
4	(LN-OH)	-40	24	-	-
5	(LN-OH)	RT	24	23	(rac.)

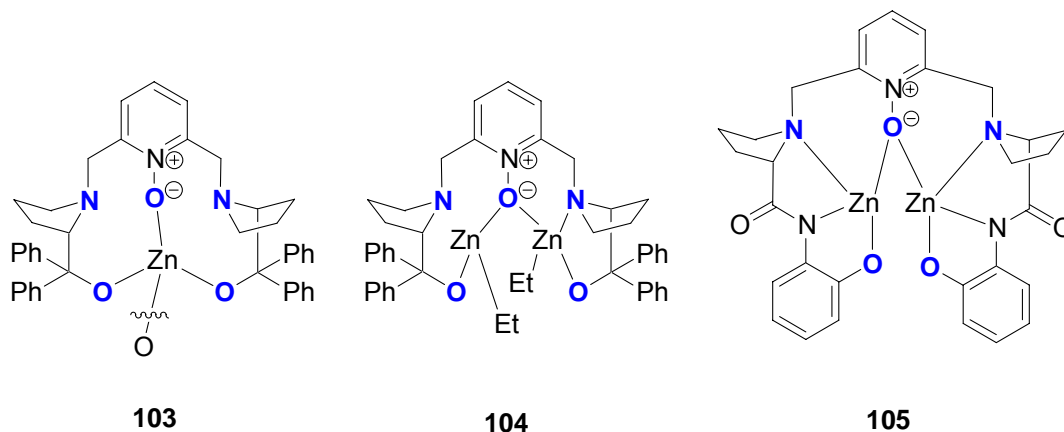
Die Ursache der Abwesenheit einer chiralen Induktion bei Christian Geiger und in dieser Arbeit ist damit zu erklären, dass sich kein analoger Zink-Komplex nach *Trost et*

*al.* bildet. Höchstwahrscheinlich wird der Ligand **46a** mit einem Äquivalent  $\text{ZnEt}_2$  zu **101** deaktiviert. Reste an  $\text{ZnEt}_2$  katalysieren die Reaktion ohne im Ligand zum Komplex verbunden zu sein. Ligand **46b** kann vermutlich auch keine dinukleare Spezies mit dem Diethylzink bilden, obwohl der Komplex **102** aktiv bleiben soll (Abbildung E-13).



**Abbildung E-13:** Vorgeschlagene Komplexstrukturen der Liganden von Geiger.

Ähnliche Probleme sind bei den Liganden **(LN-(Ph)<sub>2</sub>)** und **(LN-OH)** vorstellbar. **(LN-(Ph)<sub>2</sub>)** kann theoretisch auch zu **103** deaktiviert werden oder bildet einen Komplex **104**, der für diese Katalyse nicht geeignet ist. **(LN-OH)** wird teilweise durch die Amidgruppe in die inaktive Form **105** umgewandelt (Abbildung E-14).



**Abbildung E-14:** Vorgeschlagene Komplexstrukturen von Liganden dieser Arbeit.



Neuere Arbeiten schildern,<sup>91</sup> dass Liganden **106**, **107** (Abbildung E-15) mit ähnlichen Strukturen auch bei den Reaktionen, bei denen der Ligand nach *Trost* aktiv ist, nur schwache chirale Induktion zeigen. Mittels NMR-Spektroskopie hat man bewiesen, dass sich bei *Trost*- und bei anderen Liganden mit Diethylzink unterschiedliche Komplexe bilden. Im ersten Fall sind alle Protonen-Signale scharf aufgelöst, im zweiten sind sie meist sehr breit, was auf die Bildung flexibler oder polymerer Strukturen hinweist.

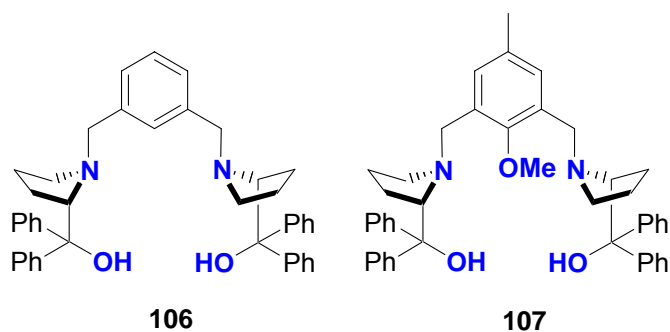


Abbildung E-15: Inaktive *Trost*-ähnliche Liganden.<sup>91</sup>

<sup>91</sup> Y. Xiao, Zh. Wang, K. Ding, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3668.

## E.5 Reduktion von Acetophenon

### E.5.1 Allgemeine Vorbemerkung

In Rahmen dieser Arbeit wurde auch eine organokatalysierte Reaktion untersucht. Im Jahr 1999 publizierte *Jones et al.* seine Ergebnisse. Er konnte zeigen, dass N-Oxid Liganden als Organokatalysatoren bei der Reduktion von Ketonen mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  fungieren können (Abbildung E-16).

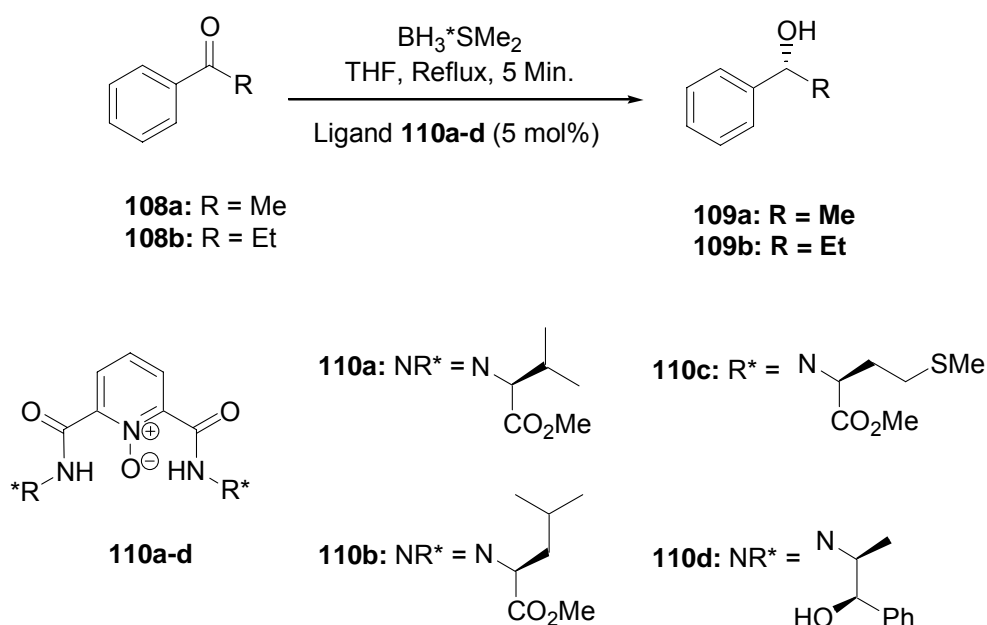


Abbildung E-16: Enantioselektive katalytische Reduktion von Arylketonen.<sup>92</sup>

Die synthetisierten Liganden, Amide aus Dipikolinsäure-N-Oxid und unterschiedlichen  $\alpha$ -Aminosäuremethylestern bzw.  $\beta$ -Aminoalkohol, führten zu guten Ausbeuten, wobei die chirale Induktion schwach ausgeprägt wurde (Tabelle E-12). Ein möglicher Grund dafür ist die Abschirmung des N-Oxid-Sauerstoffatoms mit H-Atomen der Amidgruppen durch Wasserstoffbrückenbildung.

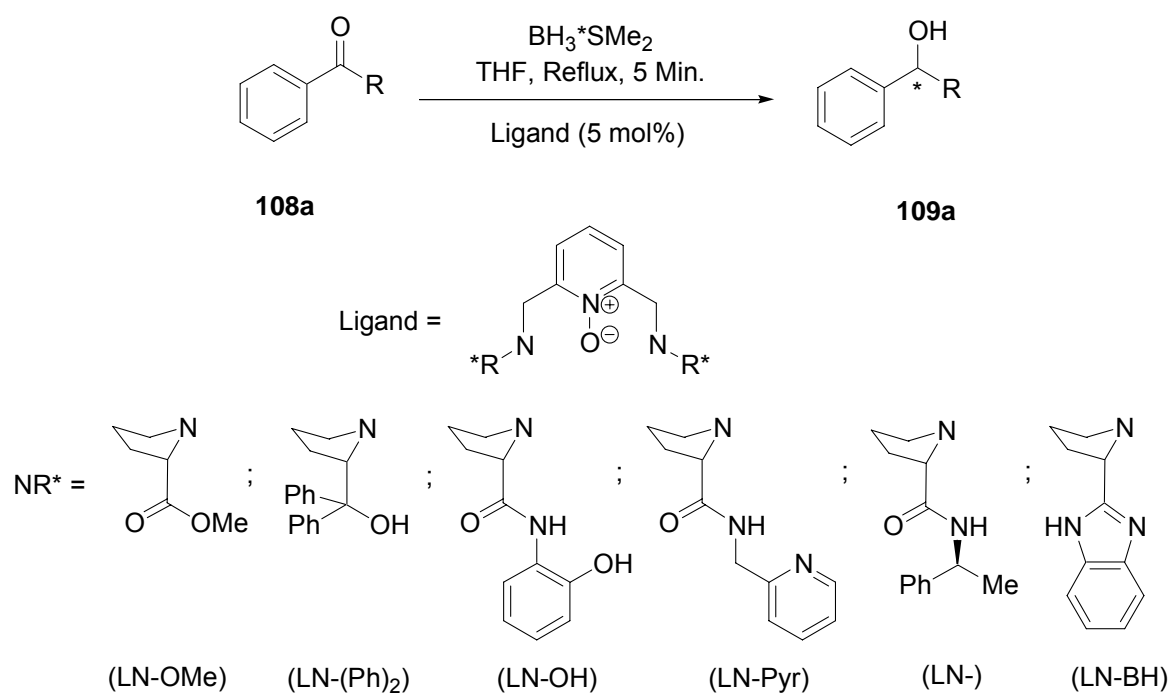
<sup>92</sup> V. Derdau, S. Laschat, E. Hupe, W. A. König, I. Dix, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1001.

**Tabelle E-12:** Ergebnisse der Reduktion von Ketonen **108a-b** mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ .<sup>18</sup>

Eintrag	Ligand	109a	109a	109b	109b
		(R = Me) Ausbeute [%]	(R = Me) <i>ee</i> [%]	(R = Et) Ausbeute [%]	(R = Et) <i>ee</i> [%]
1	<b>110a</b>	97	9	98	9
2	<b>110b</b>	99	10	99	16
3	<b>110c</b>	99	32	99	38
4	<b>110d</b>	99	31	99	33

### E.3.2 Durchführung der Katalysen

Durch die Reduktion des Acetophenons sollte getestet werden, ob die in dieser Arbeit synthetisierten Liganden mit unabgeschirmtem N-Oxid-Sauerstoffatom als bessere Chiralitätsüberträger fungieren können (Abbildung E-17). Hierzu wurde, wie gesagt, kein Komplex dargestellt, sondern nur Ligand mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  in der Reaktion eingesetzt. Die Reaktionen wurden bei 80°C bzw. im Fall des Liganden (**LN-OMe**) bei 40°C und 0°C durchgeführt, um den möglichen Temperatureinfluss auf die Enantioselektivität der Reaktion sehen zu können.

**Abbildung E-17:** Enantioselektive katalytische Reduktion des Acetophenons.

Aus der Tabelle E-13 ist zu sehen, dass sich die *ee*-Werte im unteren Bereich befinden (Einträge 3-8) und die Wasserstoffbrücken keinen Einfluss auf die Enantioselektivität haben, obwohl sich diese über die Amidgruppe des Prolins ausbilden können. Der Ligand **(LN-(Ph)<sub>2</sub>)**, der zum Ligand **110d** strukturell sehr ähnlich ist, zeigt vergleichbare Aktivität (Eintrag 4). Die Temperaturänderung hat nur geringen Einfluss auf die Enantioselektivität (Einträge 1-3).

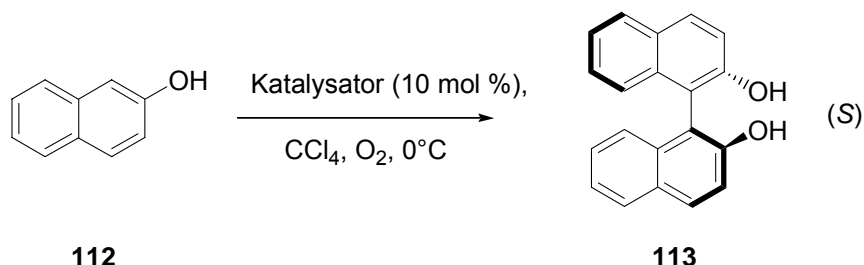
**Tabelle E-13:** Ergebnisse der Reduktion des Acetophenons mit BH<sub>3</sub>\*SMe<sub>2</sub>.

Eintrag	Ligand	T [°C]	109a (R = Me)	109a (R = Me)
			Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]
1	(LN-OMe) <sup>a)</sup>	0	66	18
2	(LN-OMe)	40	75	12
3	(LN-OMe)	80	99	11
4	(LN-(Ph) <sub>2</sub> )	80	98	34
5	(LN-OH)	80	98	27
6	(LN-Pyr)	80	99	25
7	(LN-)	80	99	30
8	(LN-BH)	80	98	9

a) Die Reaktion wurde 1 h bei 0°C durchgeführt.



Dabei geht es um die oxidative Kupplung des  $\beta$ -Naphthols unter Einsatz unterschiedlicher dinuklearer Cu-Komplexe **111a-c** (Abbildung E-18, 19). Als Testreaktion wurde ein mononuklearer Salen-Komplex **111d** bei der Katalyse verwendet.



**Abbildung E-19:** Enantioselektive Kupplung von  $\beta$ -Naphthol nach *Martell et al.*

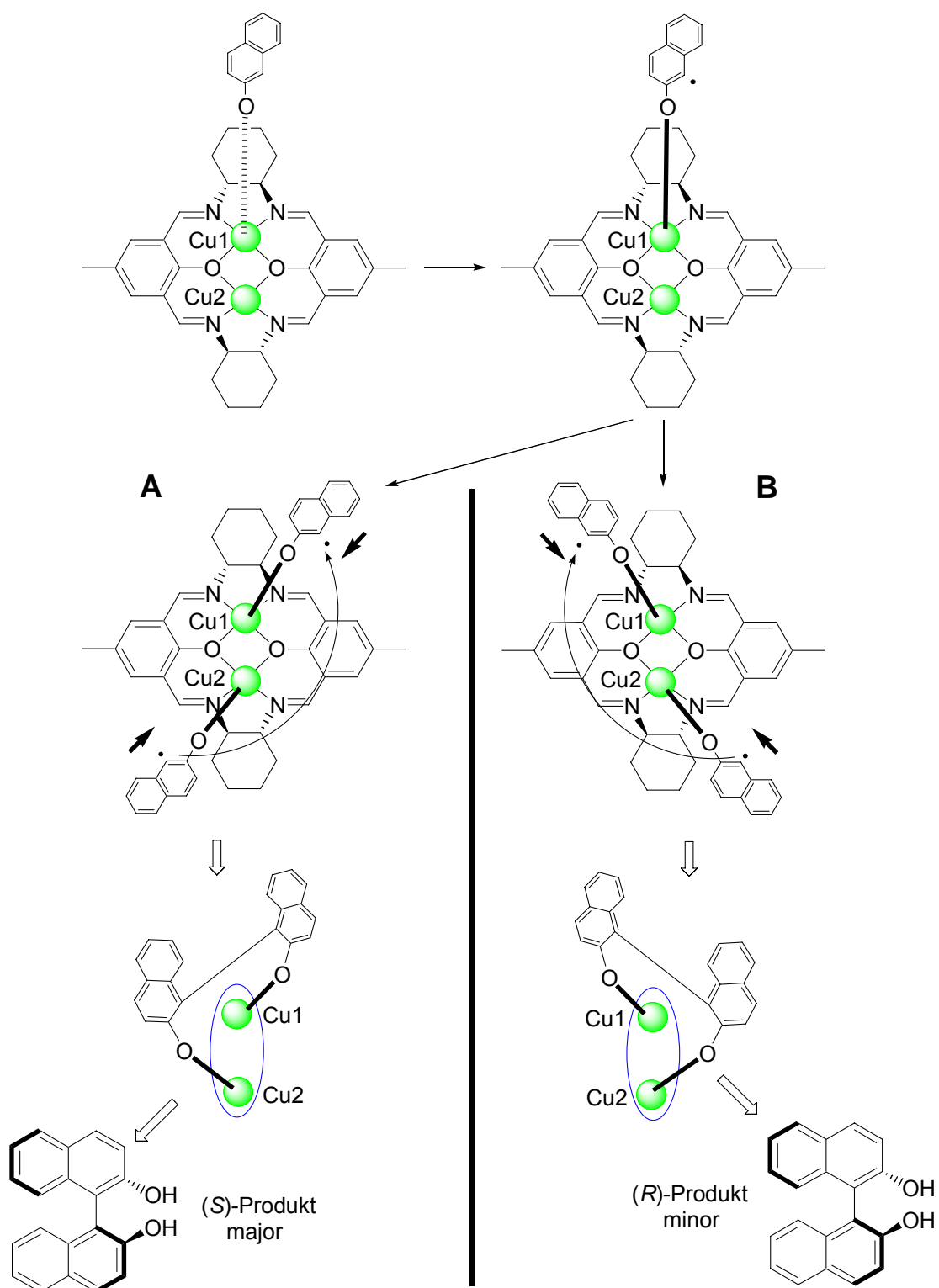
*Martell et al.* stellte fest, dass nur zweikernige Kupfer-Komplexe die oxidative Kupplung des  $\beta$ -Naphthols mit guter Enantioselektivität katalysieren können. Beim Einsatz des einkernigen Komplexes **111d** im Vergleich zu zweikernigen konnte man nur *ee*-Wert bis 19% erreichen (Tabelle E-14, Eintrag 6). Der Einfluss der Temperatur ist auch bei dieser Reaktion stark ausgeprägt. So sank die Enantioselektivität bei 20°C höherer Temperatur beinahe um die Hälfte (Einträge 3-5).

**Tabelle E-14:** Ergebnisse der oxydativen Kupplung von  $\beta$ -Naphthol nach *Martell et al.*

Eintrag	Ligand	T [°C]	t [days]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	111a	0	7	85	88
2	111b	0	7	79	80
3	111c	0	7	79	82
4	111c	10	5	80	61
5	111c	20	3	89	45
6	111d	0	7	unbekannt	19

Den großen Unterschied im Katalyseverhalten mono- und dinuklearer Komplexe erklärte *Martell* damit, dass zwei Radikal-Naphtholspezies an einem zweikernigen  $C_2$ -symmetrischen Komplex selektiver homolytisch gekoppelt werden können, was mit

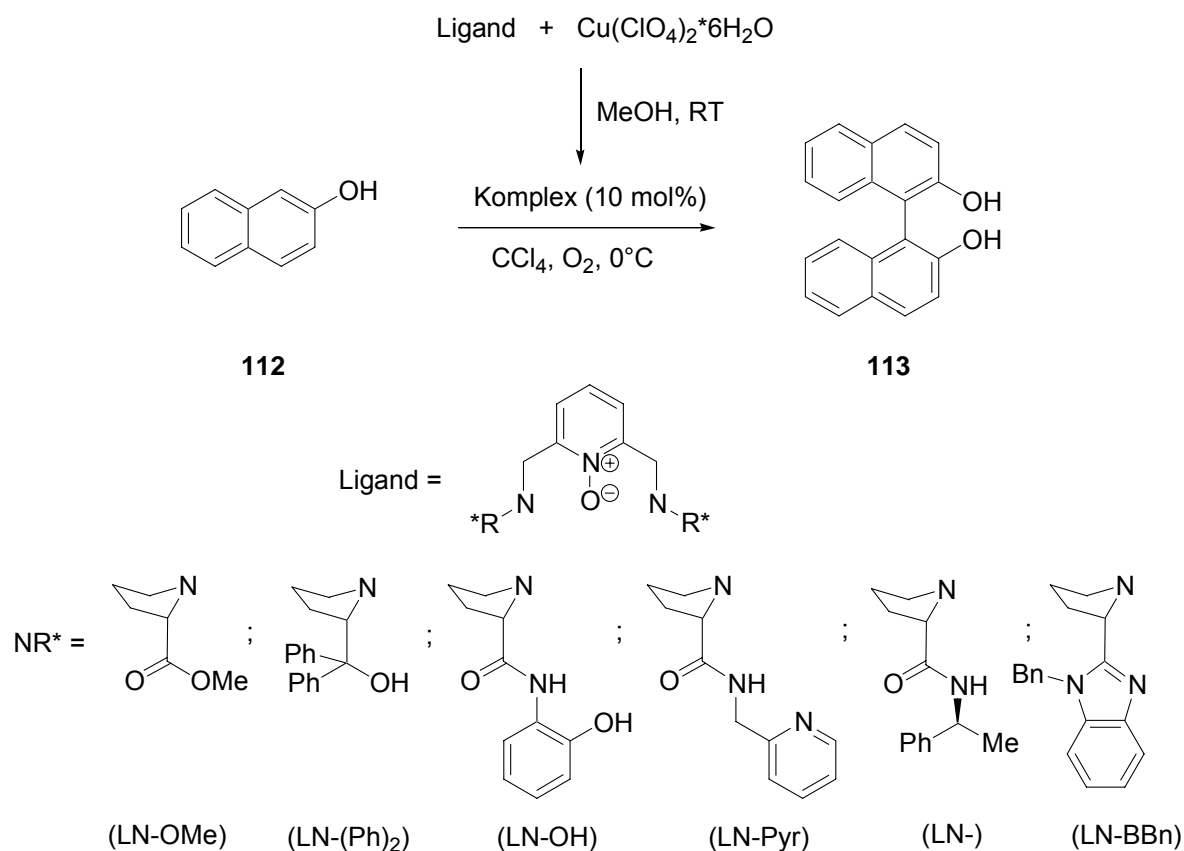
dem einkernigen Komplex offensichtlich nicht möglich ist. In Abbildung E-20 ist der Ablauf der Kupplung mit dem Komplex **111c** zu sehen.



**Abbildung E-20:** Ablauf der mit **111c** katalysierten oxidativen Kupplung von  $\beta$ -Naphthol nach Martell *et al.*<sup>95</sup>

### E.6.2 Durchführung der Katalysen

Durch die oxidative Kupplung des  $\beta$ -Naphthols sollte getestet werden, ob die Kupferkomplexe mit den in dieser Arbeit synthetisierten Liganden, die in der Abbildung E-21 dargestellt sind, auch als Chiralitätsüberträger in dieser Reaktion fungieren können. Hierzu wurden die Kupferkomplexe zunächst in Methanol hergestellt. Die Reaktionen wurden in  $\text{CCl}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt, obwohl Komplexe in diesem Lösungsmittel nicht so gut löslich sind (Abbildung E-21).



**Abbildung E-21:** Enantioselektive Kupplung von  $\beta$ -Naphthol.

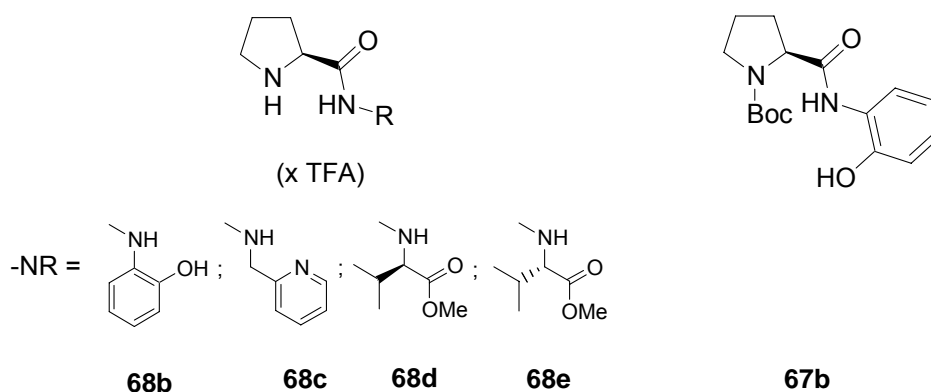
Aus der Tabelle E-15 ist zu sehen, dass die Ausbeuten unter 50% liegen. Zudem ist keine chirale Induktion bei der oxidativen Kupplung zu beobachten.



**Tabelle E-15:** Ergebnisse der oxidativen Kupplung von  $\beta$ -Naphthol.

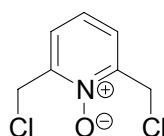
Eintrag	Ligand	T [°C]	t [days]	Ausbeute [%]	ee [%]
1	(LN-OMe)	0	7	37	(rac.)
2	(LN-(Ph) <sub>2</sub> )	0	7	45	(rac.)
3	(LN-OH)	0	7	50	(rac.)
4	(LN-Pyr)	0	7	41	(rac.)
5	(LN-)	0	7	22	(rac.)
6	(LN-BBn)	0	7	29	(rac.)





**Abbildung F-3:** Synthetisierte chirale Kettenbausteine mit Substituenten zur Ausbildung zusätzlicher Koordinationsbindungen oder attraktiver Wechselwirkungen.

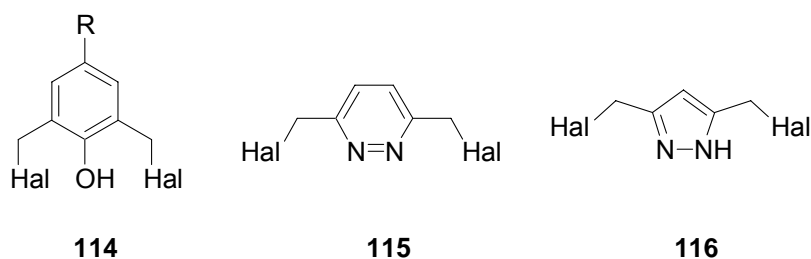
Das in Abbildung F-4 dargestellte Pyridin-*N*-oxid Derivat wurde zum Einsatz als zentraler Aromat synthetisiert.



**56**

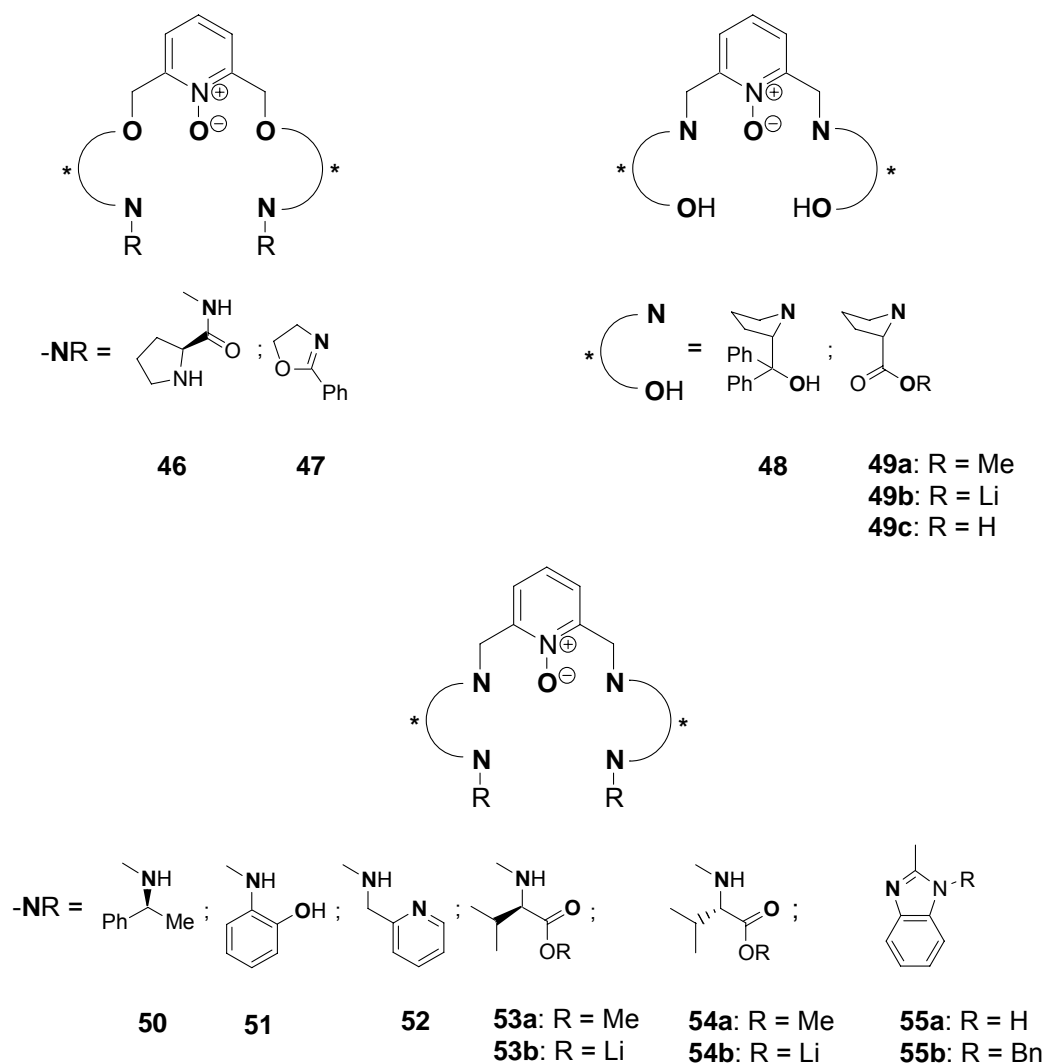
**Abbildung F-4:** Pyridin-*N*-oxid Derivat als zentraler Baustein.

Mehrere in obigen Abbildungen F-2, 3 gezeigten kupplungsfähigen Nucleophile können in zukünftigen Arbeiten mit anderen zentralen Bausteinen zur Darstellung neuer dinuklearer Liganden eingesetzt werden (Abbildung F-5).



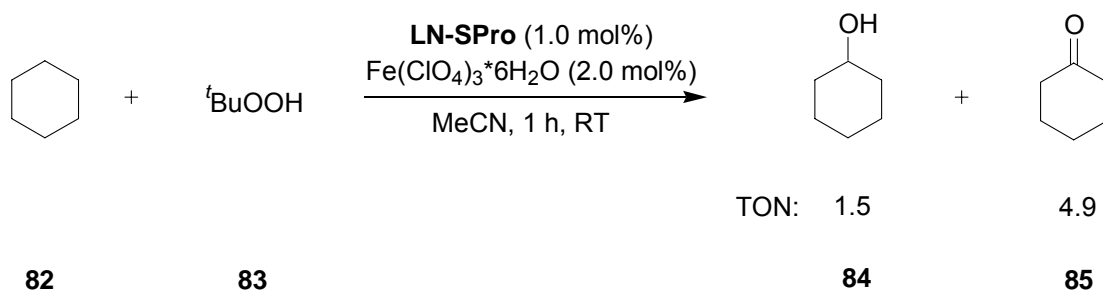
**Abbildung F-5:** Beispiele zentraler Bausteine.

Aus den oben gezeigten Nukleophilen (R-Z-H) (Abbildung F-2 und Abbildung F-3) und dem vorliegenden Pyridin-*N*-oxid Derivat (Abbildung F-4) konnten in nukleophilen Substitutionsreaktionen zweizählige Liganden (Abbildung F-6) aufgebaut werden:



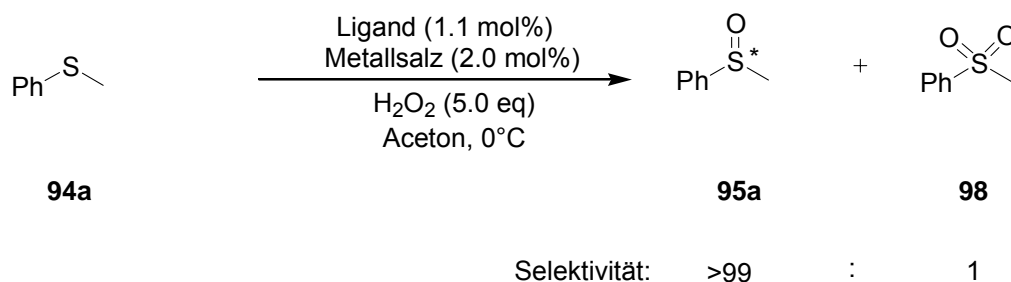
**Abbildung F-6:** Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden.

Die dargestellten Metallkomplexe wurden anschließend auf ihre Einsetzbarkeit als Oxidationskatalysatoren untersucht. Es wurden hierbei unterschiedlich reaktive Substrate verwendet. Neben Ethylbenzol als aktiviertes Substrat wurde auch Cyclohexan als nicht aktiviertes Substrat eingesetzt. Es konnten zwar nur moderate Reaktivitäten beobachtet werden, jedoch wurde Cyclohexan mit bemerkenswerter Selektivität funktionalisiert (Cyclohexanol : Cyclohexanon ~ 3 : 10) (Abbildung F-7).



**Abbildung F-7:** Bestes Ergebnis der Oxidation von Cyclohexan.

Eine Oxidation von Phenylmethylsulfid zum chiralen Sulfoxid lieferte nur racemisches Produkt. Allerdings gelang es in allen Fällen, die Reaktion so zu führen, dass das Sulfoxid mit einer Selektivität von 100% gegenüber dem Sulfon erhalten werden konnte.

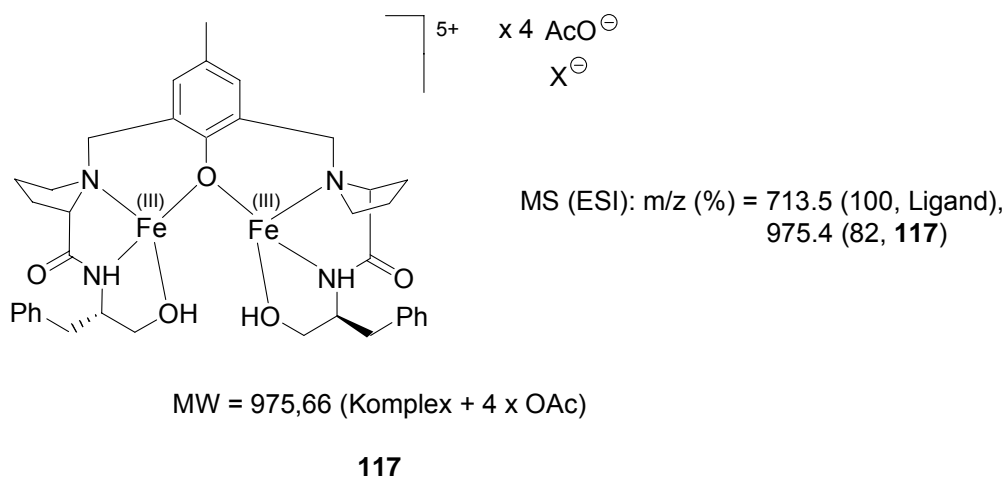


**Abbildung F -8:** Oxidation von Phenylmethylsulfid.

Die in Kapitel E.1-E.3, E.6 erzielten Ergebnisse zeigen, dass die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden als Oxidationskatalysatoren keine guten Reaktivitäten liefern. Bei der Oxidationskatalyse müssen durch den Liganden hohe Oxidationsstufen am Metall stabilisiert werden. Vermutlich sind die dargestellten Liganden zu elektronenarm, um eine große positive Ladung am Metall durch ausreichenden Elektronenschub zu stabilisieren, oder die dargestellte Komplexe haben keine geeignete Geometrie oder sind nicht genügend stabil, um aktive Oxo-Komplexe *in situ* zu generieren.

Eine Möglichkeit, das vorliegende Katalysatorsystem zu verbessern wäre die Einführung anderer Brückenbausteine, wie z. B. Phenol, Pyridazin und Pyrazol (siehe oben Abbildung F-5). Es ist jedoch fraglich, ob das alleine ausreichen würde, um die Liganden genügend effektiv zu machen. Die Untersuchungen, die diese Arbeit nicht umfasst, zeigen aber, dass die Stabilität der Kupfer- und Eisenkomplexe mit einem

verwandten Phenol-Liganden sehr hoch ist. Sogar bei der Massenspektroskopie kann man Dieisenkomplex als zweites Hauptsignal identifizieren (Abbildung F-9).



**Abbildung F -9:** Dieisenkomplex **105** eines verwandten Liganden.

Dabei sind keine Signale für mononukleare Cu- oder Fe-Komplexe in MS-Spektren zu sehen.

Die erzielten Ergebnisse, die in Kapitel E.4 beschrieben sind, zeigen auch, dass der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Ligand **48**, der als Analogon zum Liganden nach *Trost* **19** ähnliche Struktur besitzt, keine vergleichbare katalytische Aktivität aufweist.

## G. Experimenteller Teil

### G.1 Allgemeine Vorbemerkungen

#### G.1.1 Analytische und apparative Methoden

##### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der Signale werden in [ppm] angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan TMS als Standard. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel und Meßbedingungen werden jeweils gesondert angegeben.

##### <sup>1</sup>H-NMR:

Die NMR - Spektren wurden an den Geräten *BRUKER Modell AC 250* (250 MHz), *BRUKER Modell Avance 300* (300 MHz), *BRUKER Modell ARX 400* (400 MHz) und *BRUKER Modell Avance 600* (600 MHz) aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in [ppm] gegen TMS als internen Standard. Die Auswertung erfolgte nach erster Ordnung, wobei für die Spinmultiplizitäten folgende Abkürzungen verwendet wurden: s = Singulett, brs = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, dd = Dublett vom Dublett, m = Multipllett. Die Angabe der Kopplungskonstanten *J* erfolgt in [Hz].

##### <sup>13</sup>C-NMR:

Für die Aufnahme der Spektren wurden die Geräte *BRUKER Modell AC 250* (62.9 MHz), *BRUKER Modell Avance 300* (75.5 MHz), *BRUKER Modell ARX 400* (100.6 MHz) und *BRUKER Modell Avance 600* (150.9 MHz) verwendet.

##### Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät *SMP-20* nach *Dr. Tottoli* der Fa. *BÜCHI* aufgenommen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

##### Infrarotspektroskopie (IR)

Die Spektren wurden an einem *Biorad Excalibur FTS 3000* Gerät aufgenommen. Die Angabe der Wellenzahlen erfolgt in [cm<sup>-1</sup>].

### **Chromatographische Trennung**

Es wurden Glassäulen unterschiedlicher Länge und unterschiedlichen Durchmessers mit G2- bzw. G3- Fritten verwendet. Als stationäre Phase diente *Kieselgel GEDURAN 60* (Korngröße 0.063-0.200 mm) und *Flash-Kieselgel 60* (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma *Merck*. Die Laufmittel sind jeweils an den entsprechenden Stellen aufgeführt.

### **Optischer Drehwert**

Die Drehwerte wurden an einem *Perkin Elmer 241 Polarimeter* bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) in einer 1.0 dm Messzelle mit einem Volumen von 1 ml bestimmt.

### **Mikroanalyse (CHN)**

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg mit dem Gerät *HERAEUS Modell Mikro-Rapid CHN* als Doppelbestimmung durchgeführt.

### **Massenspektrometrie**

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit den Geräten *VARIAN Modell MAT 311*, *FINNIGAN Modell MAT 95* und *Thermoquest FINNIGAN Modell TSQ 7000*. Die in Klammern gesetzten Prozentzahlen geben die Intensitäten der Peaks bezogen auf den Basispeak (I = 100 %) an.

### **Gaschromatographie (GC)**

Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit einem FISON GC 8130 (Split-Injektor, CromJet Integrator); Säule: J&W Scientific DBWAX (Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm), Trägergas Helium durchgeführt.

## **G.1.2 Verwendete Chemikalien**

### **Dünnschichtchromatographie (DC)**

Für analytische Zwecke wurden DC-Alufolien der Fa. *Merck*, beschichtet mit Kieselgel 60 F<sub>245</sub> verwendet. Visualisierung wurde mit UV-Licht 254nm, Molybdato-phosphorsäure-Tauchreagenz und Vanillinschwefelsäure-Tauchreagenz erreicht.



**Lösungsmittel**

Lösungsmittel für präparative Untersuchungen wurden nach den allgemein üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. Der für die Chromatographie verwendete Petrolether hatte einen Siedebereich von 40 – 60 °C.

**Reagenzien zur Synthese**

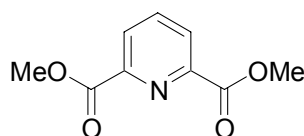
Kommerziell erhaltene Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Literaturbekannte Verbindungen wurden nach publizierten Synthesen dargestellt.

**Inertgas**

Für Versuche unter Schutzgasatmosphäre diente vorgetrockneter Stickstoff als Inertgas.

## G.2 Darstellung der Liganden

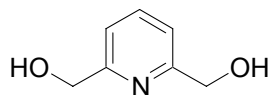
### G.2.1 Darstellung des Brückenbausteins und seiner Vorstufen



#### 2,6-Pyridindicarbonsäure-dimethylester (58)

50 g (248.2 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäure wird in 350 mL MeOH suspendiert und 3 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird vorsichtig zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 h refluxiert und das Produkt wird anschließend bei dem Abkühlen bis Raumtemperatur auskristallisiert. Man filtriert die ausgefallenen Kristalle durch einen Büchner-Trichter und wäscht diese mit 25 mL MeOH/ $\text{Et}_2\text{O}$ . Nach der Trocknung im Vakuum erhält man 52.1 g (90%) Produkt **58** in Form eines farblosen Feststoffes, der keiner weiteren Reinigung mehr bedarf.

**M. p.** = 122 - 124 °C. –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  8.34 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H), 8.04 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H), 4.03 (s, 6 H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165.0, 148.2, 138.3, 128.0, 53.2.

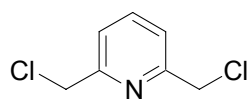


#### 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (58a)

Die Suspension von 34.30 g (175.7 mmol, 1.0 eq) 2,6-Pyridindicarbonsäure-dimethylester in 450 mL abs. EtOH wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Es wird 31.05 g (820.7 mmol, 4.67 eq)  $\text{NaBH}_4$  portionsweise zugegeben. Der Rückflußkühler mit dem Trockenrohr wird aufgesetzt und das Reaktionsgemisch wird 1 h bei 0 °C gerührt.

Anschließend wird das Eisbad weggestellt und man lässt die Mischung solange rühren, bis man keine exotherme Reaktion mehr beobachtet. (Wenn die Reaktion doch zu heftig läuft, wird sie mit dem Eisbad gekühlt.) Nach einem 3-stündigen Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 10 h refluxiert. Das Lösungsmittel wird danach am Rotationsverdampfer abgezogen. Man gibt zum Rückstand 120 mL Aceton zu und lässt die Mischung noch 1 h refluxieren. Anschließend wird das Lösungsmittel wieder abrotiert und gesättigte wässrige  $K_2CO_3$ -Lösung wird zugegeben. Der Rest wird in 470 mL Wasser gelöst und die erhaltene Lösung wird mit Chloroform im flüssig-flüssig-Extraktor übernacht extrahiert. Man erhält 20.42 g (84%) Produkt **58a** in Form eines farblosen Feststoffes, der keiner weiteren Reinigung mehr bedarf.

**M. p.** = 114 - 115 °C. –  $^1H$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.76 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H), 7.31 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H), 5.34 (t,  $J$  = 5.8 Hz, 2 H), 4.51 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 4 H). –  $^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 160.7, 136.9, 118.0, 64.1.



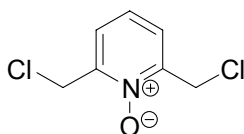
### 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin (**59**)<sup>96</sup>

2.110 g (15.2 mmol, 1.0 eq) 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (**58a**) werden in 10 mL wasserfreiem Ether suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es werden 2.43 mL (3.970 g, 33.40 mmol, 2.2 eq) Thionylchlorid, gelöst in 3 mL Ether, zugetropft. Anschließend lässt man die Mischung auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt noch weitere 18 h. Das ausgefallene 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-Hydrochlorid wird abgesaugt, in 100 mL Dichlormethan suspendiert und mit 100 mL gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Danach werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Dichlormethan rückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und einrotiert. Man erhält 2.489 g (14.20 mmol, 93 %) Produkt **59** in Form eines farblosen Feststoffes, der keiner

<sup>96</sup> B. Rezzonico, M. Grignon-Dubois, *Journal of Chemical Research, Synopses* **1994**, 4, 142.

weiteren Reinigung mehr bedarf. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>97</sup>

**M. p.** = 74 - 75 °C. – **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.78 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H, H-4), 7.46 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, H-3, H-5), 4.68 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>Cl). – **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 156.4, 138.1, 122.1, 46.4.



### 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**)

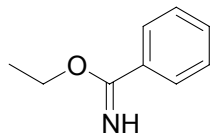
6 g (34.3 mmol) 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (**59**) wird in 50 mL Essigsäure gelöst und mit einer 6 mL 30%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Anschließend lässt man die Mischung 15 h bei 70 °C rühren. Die Lösung wird dann bei 30-35 °C einrotiert und zum verbleibenden weißen Rückstand gibt man 50 mL Dichlormethan. Die erhaltene Lösung wird zweimal mit einer 50 mL NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und abrotiert. Man erhält 6.0 g (92 %) Produkt **56** in Form eines weißen Feststoffes, der keiner weiteren Reinigung mehr bedarf. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>98</sup>

**M. p.** = 116 °C. – **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.64 - 7.61 (d, *J* = 8 Hz, 2 H), 7.38 - 7.32 (t, *J* = 8 Hz, 1 H), 4.86 (s, 4 H). – **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.47, 125.21, 124.85, 39.84.

<sup>97</sup> G. R. Newkome, G. E. Kiefer, Y.-J. Xia, V. K. Gupta, *Synthesis*, **1984**, 676.

<sup>98</sup> Gan, Xin, E. N. Duesler; S. Parveen, R. T. Paine, *Dalton Trans.* **2003**, 24, 4704.

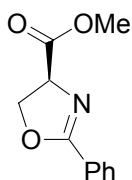
### G.2.2 Darstellung des Oxazolinfragmentes und seiner Vorstufen



#### Benzimidssäureethylester (61)

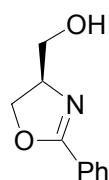
6.49 g (63.0 mmol) Benzonitril werden in einer Mischung aus 2.0 mL Benzol und 4.5 mL Ethanol (abs.) gelöst. Anschließend wird über ein gebogenes Glasrohr 30 min getrocknetes HCl-Gas eingeleitet. Der Kolben wird verschlossen und 2 Tage bei Raumtemperatur gelagert, wobei das Hydrochlorid des Imidates auskristallisiert. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Diethylether gewaschen. Falls keine Kristallisation eintritt, wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die Freisetzung des Imidates erfolgt durch Aufnehmen des Niederschlages in Dichlormethan und anschließender Extraktion mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Die wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan rückextrahiert. Nach Trocken der organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Filtration und Einrotieren erhält man das flüssige Rohprodukt. Nach Vakuumdestillation (Sdp. 96-97 °C / 4 hPa) erhält man 7.79 g (83%) Produkt **61** als farbloses Öl.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.78 – 7.68 (m, 2 H), 7.65 – 7.51 (brs, 1 H), 7.48 – 7.32 (m, 3 H), 4.32 (q, 2 H, *J* = 7.0 Hz), 1.41 (t, 3 H, *J* = 7.0 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 167.8, 132.9, 130.8, 128.4, 126.7, 61.8, 14.2.

**(S)-4-Methoxycarbonyl-2-phenyl-oxazolin (62)**

Zu der Lösung von 28.07 g (188.2 mmol, 1.0 eq) Ethyl-benzimidat (**61**) in trockenem 1,2-Dichlorethan wird 32.20 g (207.0 mmol, 1.1 eq) (*S*)-Serin-methylester-hydrochlorid (**60**) zugegeben. Die resultierende Mischung wird 20 h refluxiert, abfiltriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der ölige Rest wird danach in Et<sub>2</sub>O gelöst, filtriert und wieder abrotiert. Man erhält (34.70 g, 90%) des Rohproduktes **62** als farbloses Öl, das ohne einer weiteren Reinigung für die nächste Stufe benutzt werden kann.

$[\alpha]_D^{20} = +120.1$  ( $c = 2.1$ , CHCl<sub>3</sub>) – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.01 - 7.94$  (m, 2 H),  $7.53 - 7.36$  (m, 3 H),  $4.95$  (dd, 1 H,  $J = 10.6, 7.9$  Hz),  $4.69$  (dd, 1 H,  $J = 8.7, 7.9$  Hz),  $4.59$  (dd, 1 H,  $J = 10.6, 8.7$  Hz),  $3.81$  (s, 3 H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 171.6, 166.2, 131.8, 128.6, 128.3, 126.9, 69.5, 68.6, 52.7$ .

**(R)-4-Hydroxymethyl-2-phenyl-oxazolin (63)<sup>99</sup>**

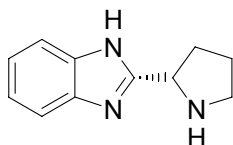
Der 2000mL-Zweihalskolben mit einem Thermometer und einem 100mL-Tropftrichter wird unter N<sub>2</sub> mit 5.21 g (137.2 mmol, 0.55 eq) LiAlH<sub>4</sub> und 450 mL trockenem THF gefüllt. Die Suspension wird mit einem Eisbad (Trockeneis/Aceton auf) -35°C abgekühlt und die Lösung von 51.18 g (249.4 mmol, 1.0 eq) (*S*)-4-Methoxycarbonyl-2-phenyl-oxazolin (**62**) in 80 mL THF wird tropfenweise in 45 min so zugegeben, dass die innere Temperatur -30°C nicht übersteigt. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch gerührt, bis die Temperatur 0°C erreicht, und dann im Eisbad 30 min weiter gerührt.

<sup>99</sup> A. I. Meyer, W. Schmidt, M.J. McKennon, *Synthesis* **1993**, 250.

Der 100mL-Tropftrichter wird danach mit einem größerem 1000mL-Trichter ersetzt und eine Lösung von 300 g Natrium-Kalium-Tartrat in 600 mL H<sub>2</sub>O wird sehr vorsichtig zugetropft. Die gelbe Mischung wird anschließend 2 h gerührt und danach viermal mit 200 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, EtOAc, R<sub>f</sub> = 0.31). Man erhält 28,3 g (64%) Produkt **63** in Form eines farblosen Feststoffes.

**M. p.** = 97 – 98 °C. -  $[\alpha]_D^{20} = +54.4$  (c = 1.3, EtOH) – **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.83 – 7.71 (m, 2 H), 7.46 – 7.36 (m, 1 H), 7.35 – 7.22 (m, 2 H), 4.52 – 4.30 (m, 3 H), 3.98 (dd,  $J$  = 11.7, 2.9 Hz, 1 H), 3.9 – 3.5 (br s, 1 H), 3.66 (dd,  $J$  = 11.7, 3.7 Hz, 1 H). – **<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 165.5, 131.4, 128.24, 128.19, 127.1, 69.2, 68.1, 63.6.

### G.2.3 Darstellung der Pyrrolidinfragmente und ihrer Vorstufen



#### (S)-2-Pyrrolidin-2-yl-1H-benzimidazol (**70a**)<sup>100</sup>

30 g (277.4 mmol) *o*-Phenylendiamin (**69**) und 27.9 g (242.4 mmol) L-Prolin (**65**) werden in 350 mL 4 M HCl gelöst und 7 Tage refluxiert. Nach dem Abkühlen auf 50°C werden 2 Löffel Aktivkohle zum Reaktionsgemisch zugegeben. Man lässt die Mischung noch 2 St rühren. Danach wird die Lösung über Filterpapier abgesaugt und mit 4 M NaOH unter Kühlung neutralisiert. Nach 7 h wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus einem MeOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch umkristallisiert. Man filtriert die ausgefallenen Kristalle durch einen Büchner-Trichter und wäscht mit 25 mL eiskalter MeOH/H<sub>2</sub>O-Lösung nach. Nach Trocknung im Vakuum erhält man 25.9 g (50 %) Produkt **70a** in Form eines gelben Feststoffes.

**M. p.** = 167 - 168 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -26.1 (*c* = 0.78, MeOH). – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.55 – 7.53 (dd, *J* = 6, 3.3 Hz, 2 H), 7.21 – 7.18 (m, 2 H), 4.57-4.52 (m, 1 H), 3.09-3.04 (m, 2 H), 2.37-2.25 (m, 1 H), 2.17-2.06 (m, 1 H), 1.87-1.78 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 158.62, 122.09, 115.06, 56.27, 47.20, 32.75, 26.06.

#### Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Amide aus L-Prolin und Amin (AAV 1)

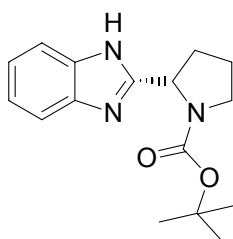
3 g (13.9 mmol) Boc-L-Prolin (**66**) und TEA 2.12 mL (1.54 g, 15.3 mmol, 1.1 eq)\* werden in 100 mL abs. THF gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0°C im Eisbad wird 1.33 mL (1.5 g, 13.9 mmol, 1 eq) Ethylchlorformiat tropfweise innerhalb 15 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 40 min bei 0°C gerührt. 13.9 mmol Amin wird in

<sup>100</sup> O. Cherkaoui, E. M. Essassi, R. Zniber, *Bull. de la Soc. Chim. de France* **1991**, 255.



10 mL THF gelöst und zum Reaktionsgemisch innerhalb 15 min zugetropft. Nach 1 Stunde wird das Eisbad entfernt und die resultierende Mischung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abrotiert und man extrahiert den Rückstand mit 50 mL Wasser und 100 mL Dichlormethan. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Wasser (2 x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert.

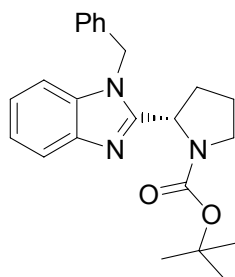
\* Bei der Reaktion mit Valinmethylester Hydrochlorid wird 4.05 mL (2.94 g, 29.19 mmol, 2.1 eq) TEA eingesetzt.



**(S)-2-(1H-Benzimidazol-2-yl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester (75)**

1.5 g (13.9 mmol) *o*-Phenylendiamin (**69**) und Boc-L-Prolin (**66**) werden gemäß AAV 1 umgesetzt. Das Rohamid wird ohne Reinigung in 30 mL Eisessig bei 70°C für 3 h gerührt, wobei die intramolekulare Ringschluss-Reaktion stattfindet. Danach wird der Eisessig abrotiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, EtOAc). Man erhält 2.5 g (64 %) Produkt **75** in Form eines farblosen Feststoffes.

**M. p.** = 205 - 206 °C. –  $[\alpha]^{20}_{\text{D}}$  = -120.3 (c = 1.65, MeOH). – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.6 (bs, 1 H), 7.80 – 7.20 (m, 4 H), 5.14-5.11 (m, 1 H), 3.59 – 3.39 (m, 2 H), 3.10-3.01 (m, 1H), 2.28-1.93 (m, 3H), 1.50 (s, 9H), 1.43-1.30 (m, 1H). – <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.61, 154.90, 122.22, 80.66, 54.63, 47.38, 28.50, 28.08, 24.94.



**(S)-2-(1-Benzyl-1H-benzoimidazol-2-yl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester  
(76)**

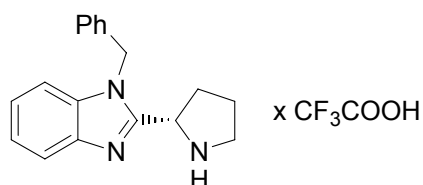
3.6 g (12.5 mmol) **75** wird in 30 mL abs. DMF gelöst. 1.5 mL (2.35 g, 13.7 mmol, 1.1 eq) Benzylbromid und 2 g (14.3 mmol)  $K_2CO_3$  werden zu der Lösung zugegeben. Das resultierende Gemisch wird 24 h bei 70°C gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung am Ölpumpenvakuum eingeeengt und mit 70 mL DCM aufgenommen. Man wäscht die organische Phase mit 2 x 40 mL Wasser. Die organische Phase wird über  $NaSO_4$  getrocknet und einrotiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie ( $SiO_2$ , EtOAc). Man erhält 3.56 g (75.5 %) Produkt **76** in Form eines farblosen Feststoffes.

**M. p.** = 179 - 180 °C. –  $[\alpha]^{20}_D = -119.9$  ( $c = 1.36$ , MeOH). –  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.79$  (d,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 7.48 – 7.07 (m, 8 H), 6.15 – 5.33 (m, 2 H), 5.07 – 4.92 (m, 1 H), 3.82 – 3.46 (m, 2 H), 2.46 – 1.72 (m, 4 H), 1.39 – 1.15 (s, 9 H). –  $^{13}C$  NMR (75.5 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 156.19, 136.95, 135.31, 129.03, 128.89, 128.04, 127.68, 126.27, 122.42, 122.19, 122.02, 119.73, 109.77, 109.26, 79.62, 53.83, 52.78, 47.06, 46.93, 33.33, 32.19, 28.47, 28.21, 24.62, 23.65$ . **IR** :  $\tilde{\nu} = 1985, 1687, 1400, 1173, 1129, 1087, 923, 770, 736, 703, 545, 458\text{ cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 377.2 (31.95,  $[M^+]$ ).

**Allgemeine Vorschrift für die Entschützung der Boc-Gruppe (AAV 2)**

Das Boc-geschützte Prolin-Derivat wird in der Lösung DCM/TFA (~2/1) bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktionsmischung wird 1-2 h bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt und anschließend einrotiert. Zu dem Rückstand gibt man 20 mL Diethylether und reibt mit dem Spatel an, bis die ölige Masse auskristallisiert.

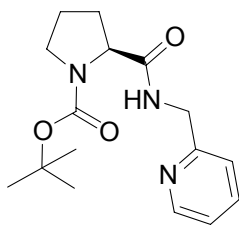
Entstandene Kristalle werden filtriert, mit 10 mL Diethylether nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Man bekommt das saubere Trifluoracetat des entsprechenden Amines, das keine weitere Reinigung mehr benötigt.



### 1-Benzyl-(S)-2-pyrrolidin-2-yl-1H-benzimidazol (**70b**)

3.05 g (8 mmol) **76** wird gemäß AAV 2 umgesetzt. Man erhält 2.8 g (89.5 %) Produkt **70b** in Form eines farblosen Feststoffes.

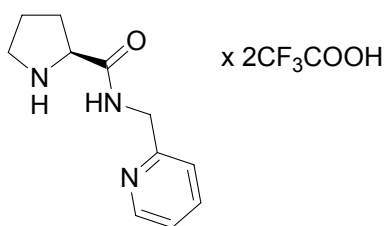
**M. p.** = 190 - 191 °C. –  $[\alpha]_D^{20} = -75.9$  ( $c = 1.82$ , MeOH). –  **$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz, MeOD):  $\delta = 7.76 - 7.69$  (m, 1 H), 7.48 – 7.41 (m, 1 H), 7.36 – 7.27 (m, 1 H), 7.12 – 7.09 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 5.59 (s, 2 H), 5.12 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 3.68 – 3.60 (m, 1H), 3.49 – 3.41 (m, 1 H), 2.43 – 2.01 (m, 4 H). –  **$^{13}\text{C}$  NMR** (75.5 MHz, MeOD):  $\delta = 163.27$ , 162.93, 163.27, 162.93, 151.09, 143.06, 137.33, 130.15, 129.18, 127.44, 124.98, 124.09, 120.57, 119.67, 116.76, 111.87, 56.23, 47.91, 47.15, 32.02, 25.05. **IR**:  $\tilde{\nu} = 3056, 2947, 1657, 1614, 1173, 1121, 1037, 831, 748, 719, 564 \text{ cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 278.0 (100,  $[\text{MH}^+]$ ).



**(S)-2-[(Pyridin-2-ylmethyl)-carbonyl]-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester (67c)<sup>101</sup>**

1.5 g (13.9 mmol) 2-Aminomethylpyridin und Boc-L-Prolin werden gemäß AAV 1 umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 3.67 g (86.5 %) Produkt **67c** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 104 - 105 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -49.83 ( $c$  = 1.73, MeOH). – **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.48 (d,  $J$  = 4.1 Hz, 1 H), 7.62 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H), 7.26 – 7.15 (m, 2 H), 4.64 – 4.24 (m, 3 H), 3.55 – 3.35 (m, 2 H), 2.30 – 1.84 (m, 4 H), 1.43 – 1.33 (s, 9 H). – **<sup>13</sup>C NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.70, 156.24, 149.09, 136.70, 122.35, 121.95, 80.37, 61.36, 60.25, 47.09, 44.38, 31.09, 28.67, 28.30, 24.50, 23.75. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 2980, 2921, 2876, 1680, 1655, 1529, 1393, 1159, 1130, 918, 747, 605, 456 cm<sup>-1</sup>. – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 306.0 (100, [MH<sup>+</sup>]).

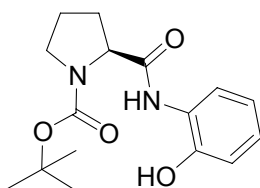


**(S)-Pyrrolidin-2-carbonsäure-(pyridin-2-ylmethyl)-amid (68c)**

4 g (13.1 mmol) **67c** wird gemäß AAV 2 umgesetzt. Man erhält 5.51 g (97 %) Produkt **68c** in Form eines farblosen Feststoffes.

<sup>101</sup> Krantz, A.; Tam, Tim F.; Castelhana, A. L.; Nestor, J. J., PCT Int. Appl. **1993**, 76. CODEN: PIXXD2 WO 9313066 A1 19930708 CAN 120:245776.

**M. p.** = 136 - 137 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -12.38 (c = 2.1, MeOH). –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 8.58 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 1 H), 8.45 (t,  $J$  = 8, 1.7 Hz, 1 H), 7.88 – 7.83 (m, 2 H), 4.73 (dd,  $J$  = 22.2, 16.7 Hz, 2 H), 4.47 – 4.37 (m, 1H), 3.40 – 3.24 (m, 2 H), 2.45 – 2.32 (m, 1H), 2.06 – 1.91 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 170.57, 163.13, 162.66, 151.98, 147.40, 141.18, 126.06, 125.72, 118.27, 114.41, 59.80, 46.46, 40.81, 29.46, 23.77. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3254, 3088, 1669, 1578, 1415, 1192, 1119, 1034, 828, 796, 718, 607, 461  $\text{cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 206.1 (100,  $[\text{MH}]^+$ ).

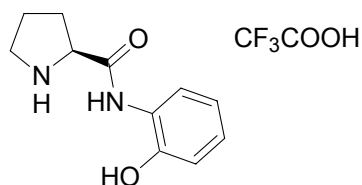


**(S)-2-(2-Hydroxy-phenylcarbamoyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester**  
**(67b)**<sup>102</sup>

1.5 g (13.9 mmol) 2-Aminophenol und Boc-*L*-Prolin werden gemäß AAV 1 umgesetzt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in die Entschützungsreaktion eingesetzt. Man erhält 4.19 g (98.5 %) Produkt **67b** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 136°C. –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.10-9.92 (br s, 2 H), 7.14 – 6.81 (m, 4 H), 4.55 (m, 1 H), 3.46 (m, 2 H), 2.60 – 1.85 (m, 4 H), 1.50 (s, 9 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 148.69, 127.01, 122.51, 120.31, 119.59, 81.43, 47.30, 28.38, 24.59.

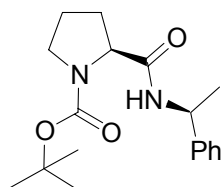
<sup>102</sup> G. A. Digenis, B. J. Agha, K. Tsuji, M. Kato, M. Shinog, *J. Med. Chem.* **1986**, 29, 1468.



**(S)-Pyrrolidin-2-carbonsäure-(2-hydroxy-phenyl)-amid (68b)<sup>103</sup>**

3.1 g (10.1 mmol) **67b** wird gemäß AAV 2 umgesetzt. Man erhält 3.14 g (97 %) Produkt **68b** in Form eines grauen Feststoffes.

**M. p.** = 146 - 147 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -35.3 (c = 2.5, MeOH). –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.34 (dd,  $J$  = 7.9, 1.4 Hz, 1 H), 7.1 (t,  $J$  = 9.1 Hz, 1 H), 6.9 – 6.84 (m, 2 H), 4.47 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 1 H), 3.42 – 3.26 (m, 1 H), 2.50 – 2.39 (m, 1 H), 2.17 – 2.95 (m, 3 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 168.69, 163.06, 162.59, 149.19, 128.16, 125.62, 123.04, 120.60, 118.15, 116.32, 114.29, 60.12, 46.55, 29.86, 23.82. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3304, 2740, 2572, 1664, 1618, 1546, 1458, 1180, 1138, 1044, 840, 796, 744, 721, 691, 532, 457 cm<sup>-1</sup>.



**(2S)-2-((1S)-1-Phenyl-ethylcarbamoyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester (67a)<sup>104</sup>**

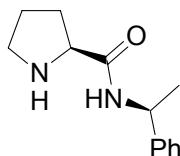
1.68 g (13.9 mmol) (S)-1-Phenyl-ethylamin und Boc-L-Prolin werden gemäß AAV 1 umgesetzt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in die Entschützungsreaktion eingesetzt. Man erhält 4.2 g (94.9 %) Produkt **67a** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 83 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -134.1 (c = 2.22, MeOH). –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.34 – 7.21 (m, 5 H), 5.24 – 4.8 (bs, 1 H), 4.34 – 4.12 (bs, 1 H), 3.54 – 3.22 (bs, 2

<sup>103</sup> Y.-Q. Fu et al. *Tetr. Asymm.* **2006**, 17, 3351.

<sup>104</sup> D. Gryko, R. Lipin'ski, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1948.

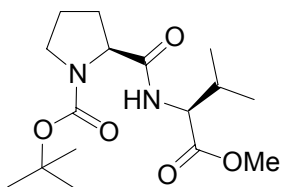
H), 2.44 – 1.20 (m, 16 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.11, 155.81, 143.41, 142.60, 141.98, 128.58, 127.23, 126.10, 80.53, 61.36, 60.10, 48.95, 498.44, 47.10, 31.62, 31.00, 28.22, 27.85, 24.54, 23.73, 22.03, 21.56.



**(2S)-Pyrrolidin-2-carbonsäure-((1S)-1-phenyl-ethyl)-amid (68a)**

6.3 g (19.7 mmol) **67a** wird gemäß AAV 2 umgesetzt. Das erhaltene Trifluoracetat-Salz wird in 100 mL gesätt. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert und mit 2x50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und einrotiert. Nach dem Trocknen am Ölpumpenvakuum erhält man 3.14 g (73 %) Produkt **68a** in Form eines farblosen Öls.

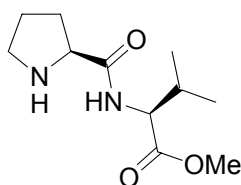
$[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -118.5$  ( $c = 2.0$ , MeOH). –  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.15 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1 H), 7.34 – 7.19 (m, 5 H), 5.09 – 4.99 (m, 1 H), 4.50 (bs, 1 H), 3.90 – 3.85 (m, 1 H), 3.09 – 2.91 (m, 2 H), 2.21 – 2.09 (m, 1 H), 1.94 – 1.68 (m, 3 H), 1.44 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.83, 143.53, 128.60, 127.18, 126.06, 125.93, 60.31, 48.46, 47.15, 30.61, 28.27, 25.85, 22.21.



**(2S)-2-((1S)-1-Methoxycarbonyl-2-methyl-propylcarbamoyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester (67e)<sup>105</sup>**

2.32 g (13.9 mmol) (*S*)-Valinmethylester-Hydrochlorid und Boc-*L*-Prolin werden gemäß AAV 1 umgesetzt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in die Entschützungsreaktion eingesetzt. Man erhält 3.72 g (81.5 %) Produkt **67e** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 69°C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -87.3 (*c* = 0.25, CHCl<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 8.12 – 8.05 (m, 1 H), 4.31 – 4.12 (m, 2 H), 3.62 (s, 3 H), 3.40 – 3.21 (m, 2 H), 2.16 – 1.97 (m, 2 H), 1.75 (bs, 3 H), 1.38-1.31 (s, 9 H), 0.88 (d, *J* = 6.6 Hz, 6 H). – <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 363 K): δ = 171.82, 171.12, 153.22, 78.14, 58.88, 56.97, 50.79, 46.06, 29.47, 27.59, 22.75, 18.27, 17.57.



**3-Methyl-(2S)-2-[(pyrrolidin-(2S)-2-carbonyl)-amino]-buttersäure-methylester (68e)<sup>106</sup>**

30 g (91.4 mmol) Boc-geschütztes Prolin-Derivat **67e** wird in 200 mL (1-2 M) Essigsäure/HBr-Lösung bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktionsmischung wird 7 h bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt und anschließend am Ölpumpenvakuum eingengt. Zu dem Rückstand gibt man 250 mL Dichlormethan und 250 mL gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Die zwei Phasen werden gut geschüttelt und abdekantiert. Die

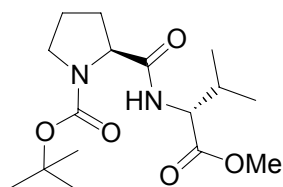
<sup>105</sup> J. J. Miller, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2752.

<sup>106</sup> Z. Tang, Z.-H. Yang, L.-F. Cun, L.-Z. Gong, A.-Q. Mi, Y.-Z. Jiang, *Org. Lett.* **2004**, 13, 285.



wässrige Phase wird nochmals mit 250 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Nach dem Trocknen am Ölpumpenvakuum erhält man 17 g (81 %) Produkt **68e** in Form eines farblosen Öls, das keine weitere Reinigung mehr benötigt.

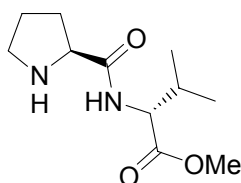
$[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -72.8$  ( $c = 2.45$ , MeOH). –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.1$  (d,  $J = 8.8$  Hz, 1 H), 4.46 – 4.41 (m, 1 H), 3.72 – 3.65 (m, 4 H), 3.02 – 2.83 (m, 2 H), 2.16 – 2.02 (m, 3 H), 1.90 – 1.80 (m, 1 H), 1.70 – 1.61 (m, 2 H), 0.85 (dd,  $J = 10.7, 6.9$  Hz, 6 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 175.1, 172.5, 60.5, 56.4, 51.9, 47.3, 31.2, 31.0, 26.1, 19.1, 17.6$ . **IR**:  $\tilde{\nu} = 3321, 2964, 2874, 1741, 1658, 1510, 1436, 1265, 1207, 1153, 1100, 1033, 760, 665, 580, 413 \text{ cm}^{-1}$ .



**(2S)-2-((1R)-1-Methoxycarbonyl-2-methyl-propylcarbamoyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester (67d)**

2.32 g (13.9 mmol) (*R*)-Valinmethylester-Hydrochlorid und Boc-*L*-Prolin werden gemäß AAV 1 umgesetzt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in die Entschützungsreaktion eingesetzt. Man erhält 4.26 g (93.5 %) Produkt **67d** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 108 °C. –  $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -101.5$  ( $c = 0.25$ , CHCl<sub>3</sub>). –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.33 - 6.43$  (bs, 1 H), 4.53 (bs, 1 H), 4.32 (bs, 1 H), 3.70 (s, 3 H), 3.58 – 3.26 (bs, 2 H), 2.36 – 1.80 (m, 5 H), 1.46 (s, 9 H), 0.94 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3 H), 0.87 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 172.1, 155.3, 80.4, 60.6, 57.1, 51.8, 47.1, 31.1, 28.4, 24.0, 18.9, 17.6$ . **IR**:  $\tilde{\nu} = 3301, 2978, 1742, 1695, 1659, 1555, 1402, 1210, 1164 \text{ cm}^{-1}$ .

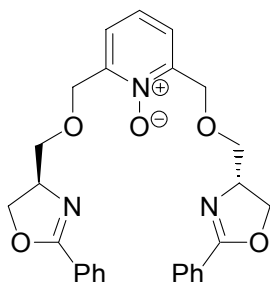


**3-Methyl-(2R)-2-[(pyrrolidin-(2S)-2-carbonyl)-amino]-buttersäure-methylester (68d)<sup>107</sup>**

10 g (30.4 mmol) Boc-geschütztes Prolin-Derivat **67d** wird in 100 mL (1-2 M) Essigsäure/HBr-Lösung bei Raumtemperatur gelöst. Die Reaktionsmischung wird 7 h bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt und anschließend am Ölpumpenvakuum eingengt. Zu dem Rückstand gibt man 150 mL Dichlormethan und 150 mL gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Die entstehenden zwei Phasen werden gut geschüttelt und abdekantiert. Die wässrige Phase wird nochmals mit 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 6.3 g (92 %) Produkt **68d** in Form eines hellbraunen Öls, das keine weitere Reinigung benötigt.

$[\alpha]_D^{20} = -38.1$  (c = 0.79, MeOH). – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.10 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 4.48 – 4.44 (m, 1 H), 3.81 – 3.76 (m, 1 H), 3.70 (s, 3 H), 3.07 – 2.90 (m, 2 H), 2.27 – 2.04 (m, 3 H), 1.98 – 1.60 (m, 3 H), 0.93 (d, J = 6.9 Hz, 3 H), 0.89 (d, J = 6.9 Hz, 3 H). – <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 175.16, 172.50, 60.55, 56.91, 54.88, 52.00, 47.24, 30.98, 30.45, 26.09, 19.12, 17.76. IR:  $\tilde{\nu}$  = 2963, 2874, 1740, 1661, 1506, 1436, 1265, 1206, 1152, 1098, 1002, 756, 653, 576 cm<sup>-1</sup>.

<sup>107</sup> T. Ueda, I Sada, T. Kato, N. Izumiya, *Int. J. Peptide & Protein Research*. **1985**, 25, 475.

**G.2.4 Kupplung der Liganden****2,6-Bis-(2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol-(R)-4-ylmethoxymethyl)-pyridin-1-oxid (47)**

3.7 g (20.9 mmol, 2.0 eq) (*R*)-4-hydroxymethyl-2-phenyl-oxazolin wird in 30 mL trockenem DMF unter N<sub>2</sub> gelöst und auf 0°C abgekühlt. 920 mg (23 mmol, 2.3 eq) NaH-Suspension (60% in Mineralöl) wird portionsweise zugegeben und die Mischung wird für 15 min gerührt. Danach wird 2 g (10.4 mmol, 1.0 eq) 2,6-bis(chloromethyl)-pyridin-N-oxid (**56**) in 5 mL trockenem DMF zugetropft und das Eisbad wird weggestellt. Die resultierende Mischung wird anschließend 20 h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wird das DMF abgezogen und der Rückstand in H<sub>2</sub>O aufgenommen. Die wässrige Phase wird dreimal mit 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über NaSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und einrotiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, EtOAc / MeOH 5:2). Man erhält 2.62 g (53%) Produkt **47** in Form eines weißen Feststoffes.

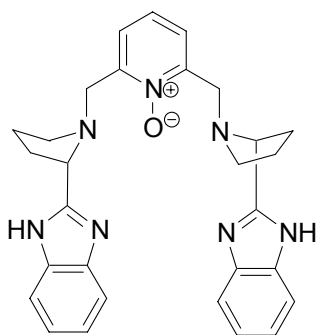
**M. p.** = 112 °C. –  $[\alpha]_D^{20} = +66.8$  (c = 1.29, EtOH). – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01 – 7.99 (m, 4 H), 7.53 – 7.04 (m, 8 H), 7.25 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 4.84–4.83 (m, 4 H), 4.62 – 4.43 (m, 6 H), 3.92 – 3.87 (m, 2 H), 3.83 – 3.78 (m, 2 H). – <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.13 (C<sub>quat</sub>, Ph-C<sub>oxaz.</sub>), 148.77 (C<sub>quat</sub>, pyridin), 131.54 (CH<sub>Ph</sub>), 128.36 (CH<sub>Ph</sub>), 127.55 (C<sub>quat</sub>, C<sub>Ph</sub>), 125.67 (CH<sub>pyrid.</sub>), 121.22 (CH<sub>pyrid.</sub>), 73.45 (CH<sub>2</sub>-R<sub>pyrid.</sub>), 70.19 (CH<sub>2</sub>(oxaz.)), 67.50 (CH<sub>2</sub>-R<sub>oxaz.</sub>), 66.44 (CH<sub>oxaz.</sub>). – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 7.93 – 7.89 (m, 4 H), 7.55 – 7.38 (m, 8 H), 7.24 (t, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 4.69 (s, 4 H), 4.52 – 4.45 (m, 4 H), 4.38 – 4.30 (m, 2 H), 3.83 – 3.72 (m, 4 H). – <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 165.03, 149.66, 132.45, 129.56, 129.01, 128.96, 125.68, 122.2, 118.38, 74.09, 70.86, 68.25, 67.66. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3431, 2963, 2880, 1967,

1578, 1496, 1450, 1397, 1350, 1256, 1136, 1061, 1022, 968, 847, 783, 555  $\text{cm}^{-1}$ .  
– **MS** (ESI,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ):  $m/z$  (%) = 474.3 (100,  $[\text{MH}]^+$ ), 475.3 (31). –  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$  (473.5): calc. C 68.48, H 5.75, N 8.87; found C 68.12, H 5.63, N 8.75.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung der substituierten Pyrrolidine mit 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-N-oxid (AAV 3)

2 – 2.2 äquiv. Pyrrolidin-Substrat wird mit 2.2 – 2.5 äquiv.\* TEA in trockenem Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung gibt man 1.0 äquiv. 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-N-oxid zu und das Reaktionsgemisch wird 48 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die DCM-Lösung mit Wasser (1:1) ausgeschüttelt und abgetrennte wässrige Phase wird nochmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet, filtriert und einrotiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie.

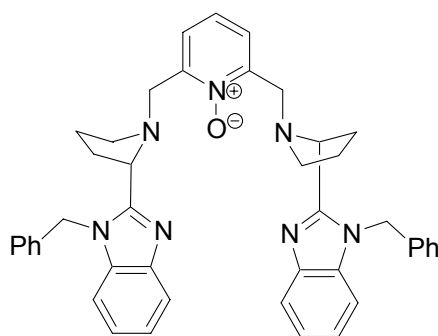
\* Bei der Reaktion mit Trifluoracetaten wird 4.2 - 5 äquiv. TEA eingesetzt.



### 2,6-Bis-[(2S)-2-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)tetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (**55a**)

1 g (5.2 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-N-oxid (**56**), 2 g (10.6 mmol, 2.05 eq) **70a** und 1.8 mL (13 mmol, 2.5 eq) Triethylamin werden gemäß AAV 3 umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , EE / MeOH 3:1). Man erhält 2 g (78 %) Produkt **55a** in Form eines hellbraunen Feststoffes.

**M. p.** = 150 - 155 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -87.2 ( $c$  = 1.35, MeOH). –  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.6 – 7.3 (bs, 4 H), 7.21 – 6.93 (m, 7 H), 4.48 – 4.27 (m, 2 H), 4.15 – 4.05 (m, 2 H), 3.76 – 3.68 (m, 2 H), 3.18 – 3.11 (m, 2 H), 2.58 – 2.37 (m, 4 H), 2.23 – 2.03 (m, 2 H), 1.93 – 1.76 (m, 4 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 157.35, 157.32, 157.05, 149.04, 148.95, 126.38, 126.16, 125.92, 125.59, 125.57, 121.80, 63.24, 62.90, 62.82, 55.20, 54.84, 54.82, 54.78, 54.61, 54.57, 32.44, 32.43, 32.28, 23.42, 23.36. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 2945, 2817, 2691, 1683, 1622, 1535, 1428, 1271, 1216, 1115, 1088, 928, 840, 740, 618, 567, 407  $\text{cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 268.1 (100,  $[(\text{M}+2\text{H})^{2+}+\text{MeCN}]$ ), 494.2 (85,  $[\text{MH}^+]$ ). – **HRMS** ( $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}$ ) (LSI)  $[\text{MH}^+]$ : ber. 494.2668, gef. 494.2673.

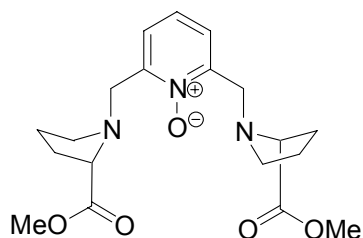


**2,6-Bis-[(2S)-2-(1-benzyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-tetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (55b)**

590 mg (3.08 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**), 2.49 g (6.36 mmol, 2.06 eq) **70b** und 2.1 mL (15.1 mmol, 4 eq) Triethylamin werden gemäß AAV 3 umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , DCM / MeOH 15:1). Man erhält 1.55 g (75%) Produkt **55b** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 81 - 82 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -145.1 ( $c$  = 1.4, MeOH). –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.71 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H), 7.2 – 7.09 (m, 12 H), 7.02 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H), 6.92 – 6.89 (m, 4 H), 6.80 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1 H), 5.67 (d,  $J$  = 16.9 Hz, 2 H), 5.48 (d,  $J$  = 16.9 Hz, 2 H), 4.2 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 2 H), 3.95 (d,  $J$  = 17.1 Hz, 2 H), 3.87 (d,  $J$  = 17.1 Hz, 2 H), 3.27 (m, 2 H), 2.37 – 2.30 (m, 2 H), 2.20 – 2.10 (m, 2 H), 2.05 – 1.79 (m, 6 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 154.31, 149.04, 142.22, 136.28, 135.98, 128.70, 127.43, 125.73, 124.48, 122.76, 122.65, 122.08, 119.56, 109.87, 63.55, 54.25, 52.88, 47.06, 30.52,

23.10. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 2971, 2807, 1668, 1614, 1496, 1453, 1405, 1322, 1245, 1155, 1109, 843, 727, 694, 552, 456  $\text{cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 337.7 (100,  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ ), 674.4 (33,  $[\text{MH}]^+$ ). – **HRMS** ( $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{N}_7\text{O}$ ) (EI)  $[\text{MH}]^+$ : ber. 674.3607, gef. 674.3621.



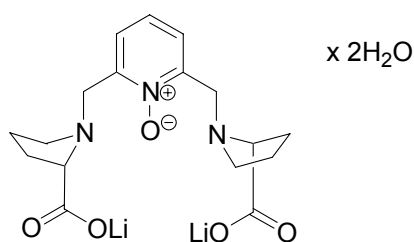
**2,6-Bis-[(2S)-2-methyloxycarbonyltetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (49a)**

5 g (26.1 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**), 9.05 g (54.8 mmol, 2.1 eq) L-Prolinmethylester-Hydrochlorid und 18.3 mL (131 mmol, 5 eq) Triethylamin werden gemäß AAV 3 umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , EE / MeOH 10:1). Man erhält 8.35 g (84.7 %) Produkt **49a** in Form eines hellbraunen Öls.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  = -98 ( $c$  = 1.54, MeOH). –  **$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.52 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 7.24 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 4.13 – 3.99 (m, 4 H), 3.67 (s, 6 H), 3.52 – 3.48 (m, 2 H), 3.19 – 3.12 (m, 2 H), 2.53 – 2.45 (m, 2 H), 2.22 – 2.09 (m, 2 H), 2.03 – 1.77 (m, 6 H). –  **$^{13}\text{C}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 174.49, 150.10, 125.38, 122.69, 66.09, 54.08, 53.19, 51.82, 29.33, 23.76. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 2949, 1742, 1568, 1491, 1434, 1358, 1244, 1197, 1172, 1136, 1011, 937, 848, 782, 550, 406  $\text{cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 189.6 (100,  $[(\text{M}+2\text{H})^{2+}]$ ). – **HRMS** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$ ) (LSI)  $[\text{MH}]^+$ : ber. 378.2029, gef. 378.2025. –  **$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5$**  (377.43): ber. C 60.46, H 7.21, N 11.13; gef. C 60.10, H 7.20, N 11.18.

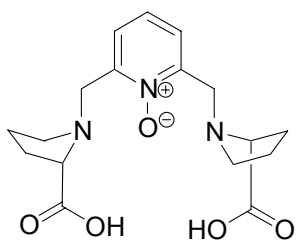
**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Verseifung des Methylesters (AAV 4)**

1 eq Ligand wird mit 2.0 eq. LiOH im Gemisch THF/H<sub>2</sub>O 3:1 gelöst. Die Mischung wird 3 - 5 h bei RT gerührt, bis die Reaktion komplett abläuft (mittels DC kontrollieren). Danach wird das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Man filtriert und wäscht das erhaltene Lithiumsalz mit Diethylether. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum bekommt man ein reines Salz.


**2,6-Bis-[(2S)-2-carboxytetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid  
(Lithiumsalz) (49b)**

2.45 g (6.49 mmol) **49a** und 311 mg (12.98, 2.0 eq) LiOH werden gemäß AAV 4 umgesetzt. Das Lithiumsalz (**49b**) lässt sich zusätzlich aus Isopropanol umkristallisieren. Man erhält nach der Umkristallisation 1.98 g (85 %) Produkt **49b** in Form weißer Kristalle.

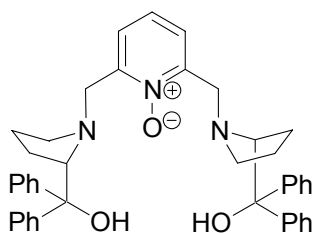
**M. p.** = 251 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -106.4 (c = 1.5, MeOH). – **<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.53 (m, 3 H), 3.94 (d, *J* = 15.3 Hz, 2 H), 3.76 (d, *J* = 5.3 Hz, 2 H), 3.08 – 3.02 (m, 2 H), 3.01 – 2.92 (m, 2 H), 2.31 – 2.23 (m, 2 H), 2.11 – 2.01 (m, 2 H), 1.74 – 1.59 (m, 6 H). – **<sup>13</sup>C NMR** (151 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 182.07, 149.55, 130.60, 125.86, 69.15, 53.55, 53.28, 29.41, 22.57. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3146, 2946, 2848, 1598, 1410, 1304, 1228, 1184, 904, 796, 744, 645, 569, 491, 418 cm<sup>-1</sup>. – **MS** (ESI): *m/z* (%) = 175.3 (100, [M+2H]<sup>2+</sup>), 350.1 (91, [MH]<sup>+</sup>). – **C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> · 2H<sub>2</sub>O** (397.28): calc. C 51.40, H 6.34, N 10.58; found C 51.28, H 6.60, N 10.54.



### 2,6-Bis-[(2S)-2-carboxytetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (49c)

0.5 g (1.38 mmol) **49b** wird in 15 mL MeOH gelöst und 100 mg Ionenaustauscher IV (schwach sauer) wird zur Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei der Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel einrotiert. Man erhält nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum 0.43 g (89 %) Produkt **49c** in Form farbloses Feststoffes.

**M. p.** = 171 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -26.4 (c = 0.25, MeOH). – **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.62 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.52 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 4.35 – 4.05 (m, 4 H), 3.70 – 3.17 (m, 4 H), 2.90 – 2.55 (m, 2 H), 2.31 – 2.10 (m, 2 H), 1.95 – 1.70 (m, 6 H). – **<sup>13</sup>C NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 130.35, 128.13, 69.47, 54.55, 53.55, 29.36, 23.04. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3370, 2966, 1594, 1395, 1301, 1224, 1172, 986, 928, 841, 766 cm<sup>-1</sup>. – **MS** (ESI): *m/z* (%) = 350 (100, [MH<sup>+</sup>]), 699.3 (23, [2MH<sup>+</sup>]). – **HRMS** (C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) (LSI) [MH<sup>+</sup>]: ber. 350.1716, gef. 350.1724.



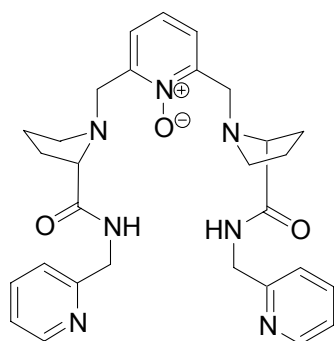
### 2,6-Bis-[(2S)-2-hydroxy(diphenyl)methyltetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (48)

In einem 100 mL 3-Halskolben werden 1.43 g (58.8 mmol, 8 eq) Magnesiumspäne abgewogen und mit 3 mL abs. THF aufgenommen. Mit der Zugabe des Phenylbromides wird die Grignard-Reaktion gestartet. Insgesamt wird 3.1mL (29.4 mmol, 4 eq)



Phenylbromid in 10 mL THF zugetropft. Die Reaktionsmischung lässt man 1 h bei 40°C rühren, dann wird die Lösung auf 0°C abgekühlt. 2.78 g (7.37 mmol, 1 eq) **49a** in 10 mL THF wird innerhalb 10 min tropfenweise zugegeben. Reaktionsgemisch wird 2 h bei 0°C und danach 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Beendigung der Reaktion wird 50 mL wässr. NH<sub>3</sub> (~ 7 %) langsam zugegeben. Das Produkt wird anschließend mit 3 x 50 mL Dichlormethan aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und einrotiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, EE). Man erhält 1.8 g (40 %) Produkt **48** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 99 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -16.8 (c = 0.25, MeOH). – **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.57 – 7.52 (m, 8 H), 7.29 – 7.24 (m, 4 H), 7.18 – 7.09 (m, 9 H), 7.01 – 6.96 (m, 2 H), 5.04 (s, 2 H), 4.11 – 4.07 (m, 2H), 3.71 (d, *J* = 16.2 Hz, 2 H), 3.42 (d, *J* = 16.2 Hz, 2 H), 3.04 – 2.98 (m, 2 H), 2.50 – 2.42 (m, 2 H), 2.03 – 1.98 (m, 2 H), 1.82 – 1.52 (m, 6 H). – **<sup>13</sup>C NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.91, 147.20, 146.13, 127.98, 127.90, 126.41, 126.30, 125.96, 125.73, 124.41, 122.68, 78.27, 71.52, 56.32, 55.55, 31.79, 29.48, 24.45. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3057, 2968, 2873, 2813, 1597, 1491, 1448, 1407, 1357, 1246, 1172, 1065, 1033, 1000, 880, 848, 746, 697, 637, 457 cm<sup>-1</sup>. – **MS** (ESI): *m/z* (%) = 313.6 (100, [(M+2H)<sup>2+</sup>]), 626.2 (20, [MH<sup>+</sup>]). – **HRMS** (C<sub>41</sub>H<sub>44</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) (LSI) [MH<sup>+</sup>]: ber. 626.3383, gef. 626.3367.

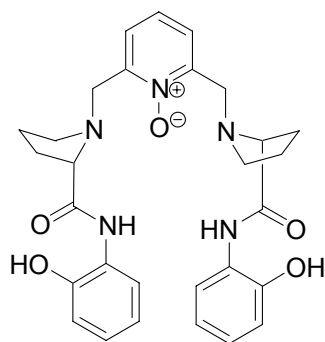


**2,6-Bis-[(2S)-2-(2-pyridylmethylcarbamoyl)tetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (**52**)**

1 g (5.2 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**), 4.89 g (11.3 mmol, 2.1 eq) **68c** und 5.8 mL (41.7 mmol, 8 eq) Triethylamin werden gemäß AAV 3 umgesetzt. Die

Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, DCM / MeOH 15:1). Man erhält 1.9 g (69.3 %) Produkt **52** in Form eines hellbraunen Öls.

$[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -62.9$  ( $c = 2.1$ , MeOH). – <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.81$  (t,  $J = 5.1$  Hz, 2 H), 8.36 (d,  $J = 4.1$  Hz, 2 H), 7.53 (td,  $J = 7.7$ , 1.9 Hz, 2 H), 7.45 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 7.24 (m, 1 H), 7.15 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2 H), 7.08 – 7.04 (m, 2 H), 4.48 (dd,  $J = 16.2$ , 5.5 Hz, 2 H), 4.37 (dd,  $J = 16.2$ , 5.5 Hz, 2 H), 4.05 (d,  $J = 15.4$  Hz, 2 H), 3.73 (d,  $J = 15.4$  Hz, 2 H), 3.35 – 3.30 (m, 2 H), 3.08 – 3.02 (m, 2 H), 2.40 – 2.17 (m, 4 H), 1.98 – 1.87 (m, 2 H), 1.80 – 1.70 (m, 4 H). – <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 174.11$ , 157.19, 149.33, 148.73, 136.55, 124.98, 124.31, 122.00, 121.70, 67.82, 54.92, 54.51, 44.23, 30.43, 23.99. IR:  $\tilde{\nu} = 3238$ , 3050, 2966, 2824, 1650, 1517, 1354, 1246, 994, 843, 749, 663, 604, 505 cm<sup>-1</sup>. – MS (ESI):  $m/z$  (%) = 265.6 (100, [(M+2H)<sup>2+</sup>]), 530.2 (42, [MH<sup>+</sup>]). – HRMS (C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>) (LSI) [MH<sup>+</sup>]: ber. 530.2880, gef. 530.2879.

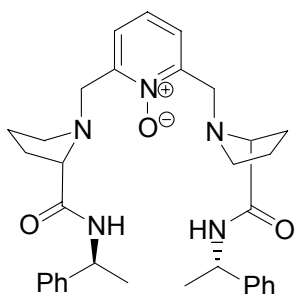


**2,6-Bis-[(2S)-2-(2-hydroxyphenylcarbamoyl)tetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (**51**)**

1 g (5.2 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**), 4.29 g (13.3 mmol, 2.5 eq) **68b** und 4.13 mL (29.7 mmol, 5.7 eq) Triethylamin werden gemäß AAV 3 umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, DCM / MeOH 15:1). Man erhält 2.04 g (74 %) Produkt **51** in Form eines weißen Feststoffes. Alternativ kann die Reinigung auch durch Umkristallisation aus Ethylacetat erfolgen.

**M. p.** = 194 - 195 °C. –  $[\alpha]^{20}_{\text{D}} = -30.8$  ( $c = 0.79$ , MeOH). – <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.10$  (s, 2 H), 9.23 (s, 2 H), 7.39 – 7.33 (m, 4 H), 6.97 (td,  $J = 7.4$ , 1.6 Hz, 2 H), 6.85 (dd,  $J = 8.1$ , 1.4 Hz, 2 H), 6.75 (td,  $J = 8.1$ , 1.4 Hz, 2 H), 3.97 (d,  $J = 13.1$

Hz, 2 H), 3.92 (d,  $J = 13.1$  Hz, 2 H), 3.38 (dd,  $J = 10, 3.3$  Hz, 2H), 3.05 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2 H), 2.54 – 2.49 (m, 2 H), 2.31 – 2.24 (m, 2 H), 2.05 – 2.00 (m, 2 H), 1.81 – 1.77 (m, 2 H), 1.69 – 1.61 (m, 2 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.25, 148.85, 147.99, 126.87, 126.54, 126.27, 126.05, 121.91, 120.34, 119.50, 67.17, 55.22, 55.06, 31.15, 24.24$ . IR:  $\tilde{\nu} = 3280, 2953, 2868, 2809, 2718, 1640, 1583, 1533, 1454, 1376, 1281, 1246, 1105, 1038, 845, 748, 568, 533, 472\text{ cm}^{-1}$ . – MS (ESI):  $m/z$  (%) = 266.1 (100,  $[(\text{M}+2\text{H})^{2+}]$ ), 532.2 (33,  $[\text{MH}^+]$ ). – HRMS ( $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_5$ ) (EI)  $[\text{M}^{+\bullet}]$ : ber. 531.2482, gef. 531.2477. –  $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_5$  (531.6): ber. C 65.52, H 6.26, N 13.17; gef. C 64.96, H 6.43, N 13.12.

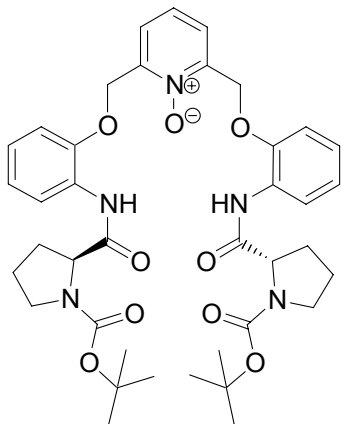


**2,6-Bis-[(2S)-2-((1S)-1-phenylethylcarbamoyl)-tetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (50)**

1.27 g (6.6 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**), 4.29 g (13.7 mmol, 2.08 eq) **68a** und 1.95 mL (14 mmol, 2.1 eq) Triethylamin werden gemäß AAV 3 umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , EE / MeOH 20:1). Man erhält 2.4 g (67 %) Produkt **50** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 59 – 60 °C. –  $[\alpha]_D^{20} = -90$  ( $c = 1.15$ , MeOH). –  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.35$  (d,  $J = 8$  Hz, 2 H), 7.30 – 7.13 (m, 12 H), 7.05 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1 H), 5.07 – 4.98 (m, 2 H), 4.11 (d,  $J = 15.1$  Hz, 2 H), 3.63 (d,  $J = 15.1$  Hz, 2 H), 3.28 (dd,  $J = 9.3, 5.8$  Hz, 2 H), 3.09 – 3.03 (m, 2 H), 2.48 – 2.21 (m, 4 H), 2.03 – 1.93 (m, 2 H), 1.84 – 1.73 (m, 4 H), 1.51 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6 H). –  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.95, 149.15, 143.81, 128.34, 128.27, 126.91, 126.23, 124.53, 124.11, 67.71, 54.89, 54.64, 48.52, 30.38, 23.91, 21.89$ . IR:  $\tilde{\nu} = 2970, 2817, 1646, 1513, 1494, 1448, 1356, 1246, 1128, 1094, 1020, 844, 761, 698, 611, 540\text{ cm}^{-1}$ . – MS (ESI):  $m/z$  (%) = 278.6 (100,  $[(\text{M}+2\text{H})^{2+}]$ ), 556.3 (23,  $[\text{MH}^+]$ ). – HRMS ( $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_3$ ) (LSI)  $[\text{MH}^+]$ : ber. 556.3288,

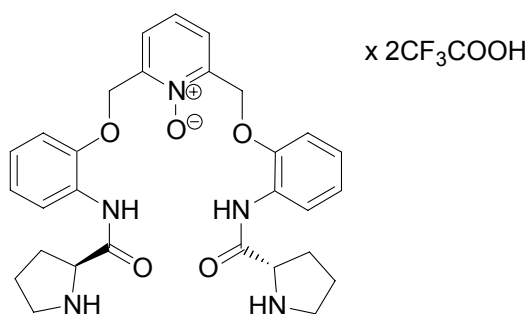
gef. 556.3293. –  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (573.7): ber. C 69.08, H 7.55, N 12.21; gef. C 69.19, H 7.34, N 12.10.



**2,6-Bis-{2-[1-(*tert*-butyloxycarbonyl)tetrahydro-1*H*-(2*S*)-2-pyrrolylcarboxamido]-phenoxy-methyl}-pyridin-1-oxid (**64**)**

289 mg (1.51 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**) wird in 30 mL abs. MeCN gelöst. 1 g (3.26 mmol, 2.16 eq) **67b** und 500 mg (3.57 mmol, 2.36 eq)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  werden zu der Lösung zugegeben. Das resultierende Gemisch wird 24 h refluxiert. Danach wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingedunstet und mit 70 mL DCM aufgenommen. Man wäscht die organische Phase mit 2 x 40 mL Wasser. Die organische Phase wird über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und einrotiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , EE / PE 5:1). Man erhält 850 mg (77 %) Produkt **64** in Form eines weißen Feststoffes.

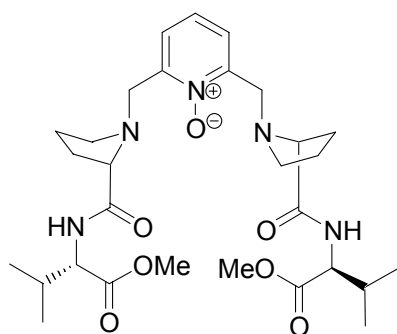
**M. p.** = 95 - 97 °C. –  $[\alpha]_D^{20} = -49.2$  ( $c = 0.98$ , MeOH). –  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.57$  (bs, 1 H), 8.41 (bs, 1 H), 8.44 (bs, 2 H), 7.95 – 7.35 (bs, 3 H), 7.03 (bs, 6 H), 5.42 (s, 4 H), 4.5 (bs, 2 H), 3.48 (bs, 4 H), 2.59 – 1.85 (bs, 8 H), 1.38 (s, 18 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.23, 155.96, 154.81, 147.15, 146.44, 128.20, 126.56, 123.92, 122.23, 120.44, 111.84, 80.60, 65.03, 62.29, 60.80, 31.29, 28.24, 27.68, 24.44, 23.64$ . **IR**:  $\tilde{\nu} = 2928, 2884, 1686, 1601, 1525, 1454, 1391, 1365, 1250, 1157, 1118, 925, 853, 746, 609, 456 \text{ cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 732.4 (100,  $[\text{MH}^+]$ ).



**2,6-Bis-(2-tetrahydro-1H-(2S)-2-pyrrolylcarboxamidophenoxy)methyl-pyridin-1-oxid (46)**

350 mg (0.47 mmol) **64** wird gemäß AAV 2 umgesetzt. Man erhält 339 mg (95 %) Produkt **46** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 73 - 75 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -13.1 (c = 0.8, MeOH). –  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.54 – 7.44 (m, 5 H), 7.15 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2 H), 6.99 – 6.94 (m, 4 H), 5.29 (s, 4 H), 4.49 – 4.44 (m, 2 H), 3.37 – 3.22 (m, 4 H), 2.46 – 2.34 (m, 2 H), 2.08 – 1.82 (m, 6 H). –  $^{13}\text{C NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 168.66, 162.62, 150.29, 147.68, 130.80, 128.07, 125.72, 124.91, 124.67, 122.35, 118.18, 114.32, 113.80, 65.00, 60.12, 46.56, 29.97, 23.74. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3068, 2993, 1775, 1666, 1601, 1545, 1495, 1415, 1373, 1261, 1197, 1123, 1068, 999, 930, 796, 748, 704, 599, 515  $\text{cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 287.1 (100,  $[(\text{M}+2\text{H})^{2+}+\text{MeCN}]$ ), 532.2 (79,  $[\text{MH}^+]$ ).

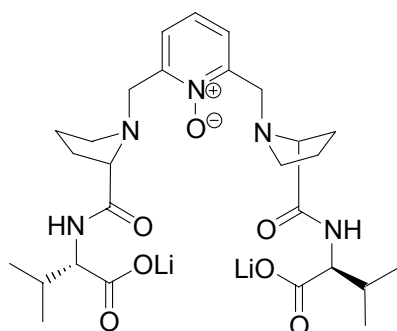


**2,6-Bis-[(2S)-2-(2-methyl-(1S)-1-methyloxycarbonylpropylcarbamoyl)tetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (54a)**

2 g (10.4 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**), 5 g (21.9 mmol, 2.1 eq) **68e** und 3 mL (21.5 mmol, 2.05 eq) Triethylamin werden gemäß AAV 3 umgesetzt. Die

Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, EE / MeOH 10:1). Man erhält 4.4 g (75 %) Produkt **54a** in Form eines gelblichen Öls.

$[\alpha]_D^{20} = -75$  (c = 0.2, MeOH). – <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.20 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.26 (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 4.40 – 4.35 (m, 2 H), 4.14 (d, *J* = 15.7 Hz, 2 H), 3.85 (d, *J* = 15.7 Hz, 2 H), 3.57 (s, 6 H), 3.38 – 3.30 (m, 2 H), 3.14 – 3.08 (m, 2 H), 2.48 – 2.39 (m, 2 H), 2.31 – 2.11 (m, 4 H), 1.93 – 1.71 (m, 6 H), 0.88 (d, *J* = 6.9 Hz, 12 H). – <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 174.12, 172.25, 149.33, 124.82, 123.72, 67.95, 56.79, 54.44, 51.81, 31.01, 30.90, 30.65, 24.13, 19.04, 18.98, 18.04. IR:  $\tilde{\nu}$  = 2963, 2874, 1739, 1662, 1510, 1436, 1366, 1310, 1248, 1204, 1153, 1092, 1002, 913, 845, 726, 645, 564 cm<sup>-1</sup>. – MS (ESI): *m/z* (%) = 288.5 (100, [(M+2H)<sup>2+</sup>]), 576.2 (90, [MH<sup>+</sup>]). – HRMS (C<sub>29</sub>H<sub>45</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) (LSI) [MH<sup>+</sup>]: ber. 576.3397, gef. 576.3388.

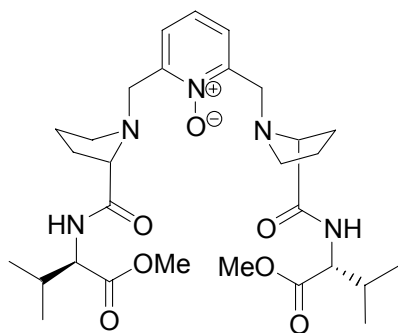


**2,6-Bis-[(2S)-2-(1-carboxy-(2S)-2-methylpropylcarbamoyl)tetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (Lithiumsalt) (**54b**)**

245 mg (0.42 mmol) **54a** und 20.38 mg (0.84, 2.0 eq) LiOH werden gemäß AAV 4 umgesetzt. Man erhält 252 mg Produkt **54b** in Form eines gelblichen Feststoffes.

**M. p.** = 249 - 251 °C. –  $[\alpha]_D^{20} = -42.7$  (c = 0.15, MeOH). – <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.66 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.59 – 7.54 (m, 1 H), 3.99 (s, 4 H), 3.85 (d, *J* = 5.5 Hz, 2 H), 3.37 – 3.32 (m, 2 H), 3.15 – 3.10 (m, 2 H), 2.48 – 2.39 (m, 2 H), 2.27 – 2.09 (m, 2 H), 2.03 – 1.92 (m, 2 H), 1.84 – 1.71 (m, 6 H), 0.77 (d, *J* = 6.4 Hz, 6 H), 0.75 (d, *J* = 6.4 Hz, 6 H). – <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 178.02, 176.64, 149.93, 130.55, 124.78, 67.50, 60.20, 54.43, 53.49, 30.85, 30.37, 23.82, 18.84, 17.27. IR:  $\tilde{\nu}$  = 2961, 1592, 1520, 1410, 1320, 1249, 1197, 1125, 1093, 987, 925, 843, 769 cm<sup>-1</sup>.

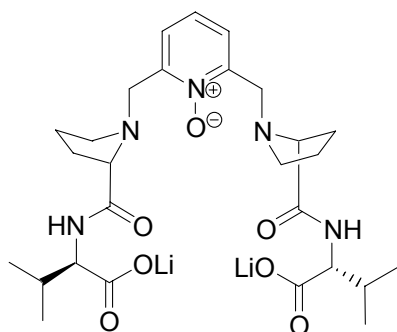
– **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 548.2 (100,  $[MH^+]$ ), 295.0 (50,  $[(M+2H)^{2+}]$ ). – **HRMS** ( $C_{27}H_{42}N_5O_7$ ) (LSI)  $[MH^+]$ : ber. 548.3084, gef. 548.3072. –  **$C_{27}H_{39}Li_2N_5O_7 \cdot 2H_2O$**  (595.5): ber. C 54.45, H 7.28, N 11.76; gef. C 54.75, H 7.24, N 11.34.



**2,6-Bis-[(2S)-2-(2-methyl-(1R)-1-methyloxycarbonylpropylcarbamoyl)tetrahydro-1H-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (53a)**

1.39 g (7.2 mmol) 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-*N*-oxid (**56**), 5 g (21.9 mmol, 3.1 eq) **68d** und 3 mL (21.5 mmol, 3 eq) Triethylamin werden gemäß AAV 3 umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, EE / MeOH 20:1). Man erhält 3 g (71 %) Produkt **50** in Form eines farblosen Öls.

$[\alpha]_D^{20} = -90.8$  ( $c = 1.83$ , MeOH). –  **$^1H$  NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.05$  (d,  $J = 9.1$  Hz, 2 H), 2.43 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2 H), 7.26 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1 H), 4.44 – 4.00 (m, 2 H), 4.01 (d,  $J = 16.5$  Hz, 2 H), 3.84 (d,  $J = 16.5$  Hz, 2 H), 3.66 (s, 6 H), 3.41 – 3.36 (m, 2 H), 3.15 – 3.08 (m, 2 H), 2.42 – 2.34 (m, 2 H), 2.28 – 2.05 (m, 4 H), 1.98 – 1.87 (m, 2 H), 1.85 – 1.74 (m, 4 H), 0.78 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6 H), 0.73 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6 H). –  **$^{13}C$  NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 173.98, 172.57, 149.67, 124.88, 123.11, 68.19, 56.91, 54.86, 54.62, 52.01, 30.74, 30.44, 24.23, 19.02, 17.93$ . **IR**:  $\tilde{\nu} = 3225, 2961, 2874, 2816, 1739, 1662, 1505, 1356, 1309, 1249, 1202, 1152, 1000, 846, 749, 663, 564$  cm<sup>-1</sup>. – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 288.5 (100,  $[(M+2H)^{2+}]$ ), 576.2 (90,  $[MH^+]$ ). – **HRMS** ( $C_{29}H_{45}N_5O_7$ ) (LSI)  $[MH^+]$ : ber. 576.3397, gef. 576.3388.



**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(1-carboxy-(2*R*)-2-methylpropylcarbamoyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (Lithiumsalt) (**53b**)**

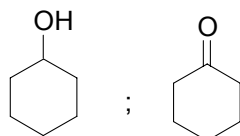
175 mg (0.30 mmol) **53a** und 14.56 mg (0.60, 2.0 eq) LiOH werden gemäß AAV 4 umgesetzt. Man erhält 173 mg Produkt **53b** in Form eines weißen Feststoffes.

**M. p.** = 248 - 250 °C. –  $[\alpha]_D^{20}$  = -132 ( $c$  = 0.57, MeOH). –  **$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.76 (d,  $J$  = 8 Hz, 2 H), 7.62 (t,  $J$  = 8 Hz, 1 H), 3.99 – 3.87 (m, 6 H), 3.46 – 3.35 (m, 2 H), 3.21 – 3.18 (m, 2 H), 2.41 – 2.04 (m, 4 H), 1.89 – 1.68 (m, 8 H), 0.58 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 6 H), 0.46 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 6 H). –  **$^{13}\text{C}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 178.15, 176.76, 150.30, 131.04, 124.48, 67.90, 59.92, 54.40, 53.88, 30.60, 30.18, 24.04, 18.79, 16.89, 14.11. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 2961, 2873, 1598, 1515, 1465, 1407, 1368, 1249, 1122, 1092, 999, 849, 768  $\text{cm}^{-1}$ . – **MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 548.2 (100,  $[\text{MH}^+]$ ), 295.0 (50,  $[(\text{M}+2\text{H})^{2+}]$ ). – **HRMS** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{N}_5\text{O}_7$ ) (LSI)  $[\text{MH}^+]$ : ber. 548.3084, gef. 548.3072. –  **$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{Li}_2\text{N}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  (595.5): ber. C 54.45, H 7.28, N 11.76; gef. C 54.50, H 7.40, N 11.28.



### G.3 Durchführung der Katalysen

#### G.3.1 Oxidation von Cyclohexan<sup>108</sup> zu:

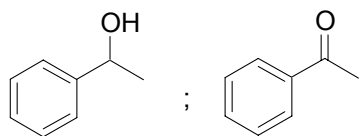


Es werden 9.16 mg (0.020 mmol, 2.0 mol %)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.010 mmol (1.0 mol %) des entsprechenden Liganden in 5 mL Acetonitril gelöst und zur Komplexbildung über Nacht gerührt. Anschließend werden 1.08 mL (0.842 g, 10.0 mmol, 10 eq) Cyclohexan und 0.1 mL Brombenzol als interner Standard zugegeben. Die Reaktion wird durch Zuspritzen von 0.18 mL (1.0 mmol, 5.5 M in Decan) TBHP gestartet. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird eine Probe von 0.1 mL entnommen, über eine kleine Kieselgelsäule filtriert, mit Acetonitril nachgewaschen und mittels Gaschromatographie analysiert.

GC mit folgender Gerätekonfiguration: Chromatograph: FISON GC 8130, Detektor FID, 200°C, Injektor: Split, 200°C, Säule: J&W Scientific DBWAX (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm), Ofentemperatur: 30°C 5 min, 20K/min bis 100°C, 100°C 10 min, Trägergas He, Retentionszeiten: 1.7 min (Cyclohexan), 11.9 min (Cyclohexanon), 13.0 min (Brombenzol), 15.0 min (Cyclohexanol).

---

<sup>108</sup> J.-M. Vincent, S. Bérnaïs-Barbry, C. Pierre, J.-B. Verhac, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1913.

**G.3.2 Oxidation von Ethylbenzol <sup>109</sup> zu:**

Es werden 18.4 mg (0.040 mmol, 2.0 mol %)  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0.024 mmol (1.1 mol%) des entsprechenden Liganden in 5 mL Acetonitril gelöst und zur Komplexbildung über Nacht gerührt. Anschließend werden 0.24 mL (0.213 g, 2.00 mmol) Ethylbenzol und 0.1 mL Brombenzol als interner Standard zugegeben.

- **Oxidation mit Wasserstoffperoxid**

Die Reaktion wird durch Zugabe von 0.10 mL (0.133 g, 1.00 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) gestartet. Nach 30 Minuten wird die zweite Portion von 0.10 mL (0.133 g, 1.00 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren bei Raumtemperatur bzw. 60°C wird eine Probe von 0.1 mL entnommen, über eine kleine Kieselgelsäule (aus Pasteurpipette) filtriert, mit 2 mL Acetonitril nachgewaschen und mittels Gaschromatographie analysiert.

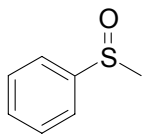
- **Oxidation mit Sauerstoff**

Die Reaktion wird gestartet, indem das Reaktionsgefäß dreimal kurz evakuiert und dann mit Sauerstoff belüftet wird. Anschließend wird ein Ballon mit Sauerstoff aufgesetzt und die Reaktionsmischung heftig gerührt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur bzw. 60 °C wird eine Probe von 0.1 mL entnommen, über eine kleine Kieselgelsäule filtriert, mit 2 mL Acetonitril nachgewaschen und mittels Gaschromatographie analysiert.

GC mit folgender Gerätekonfiguration: Chromatograph: FISON GC 8130, Detektor FID, 200°C, Injektor: Split, 200°C, Säule: J&W Scientific DBWAX (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm), Ofentemperatur: 130°C isotherm, Trägergas He, Retentionszeiten: 2.0 min (Ethylbenzol), 3.3 min (Brombenzol), 9.2 min (Acetophenon), 17.0 min (1-Phenylethanol).

---

<sup>109</sup> M. Klopstra, R. Hage, R. M. Kellog, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 4581.

**G.3.3 Oxidation von Phenylmethylsulfid zu:**

Es werden 0.020 mmol (2.0 mol %) des Metallsalzes und 0.011 mmol (1.1 mol %) des entsprechenden Liganden in 5 mL Aceton gelöst und zur Komplexbildung über Nacht gerührt. Anschließend werden 0.12 mL (0.124 g, 1.00 mmol) Phenylmethyldisulfid zugegeben und die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 0.250 mL (0.332 g, 2.50 mmol, 2.5 eq) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) gestartet. Nach 45 min wird die zweite Portion von 0.250 mL (0.332 g, 2.50 mmol, 2.5 eq) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) zugegeben und die Reaktion per DC - Kontrolle (Laufmittel Essigester) verfolgt. Die Reaktion wird mit 10 mL gesättigter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> - Lösung gequenchet und dreimal mit je 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und bei Raumtemperatur einrotiert.

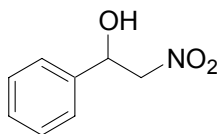
Die Bestimmung der Ausbeute an Phenylmethyldisulfoxid bzw. Phenylmethyldisulfon erfolgt mittels <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie jeweils durch Integration über die Methylgruppe:

Phenylmethyldisulfid:  $\delta$  (CH<sub>3</sub>) = 2.51 ppm (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Phenylmethyldisulfoxid:  $\delta$  (CH<sub>3</sub>) = 2.75 ppm (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

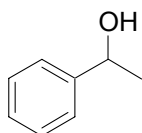
Phenylmethyldisulfon:  $\delta$  (CH<sub>3</sub>) = 3.08 ppm (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses des Sulfoxides erfolgte mittels chiraler HPLC mit folgender Gerätekonfiguration: Säule: Daicel Chiralcel OD-H Cellulose (250mm/0.46/5µm), Säulentemperatur 15°C, Eluent: n-Hexan/2-Propanol 90:10, isokratisch, Retentionszeiten: 24.9 min bzw. 29.3 min für die beiden Enantiomere des Sulfoxides, 30.9 min für das Sulfon.

**G.3.4 Addition von Nitromethan an Acetophenon zu 2-Nitro-1-Phenyl-ethanol:**

Der entsprechende Ligand (0.1 mmol, 5 mol-%) wird in 0.5 mL abs. THF gelöst und anschließend auf 0°C gekühlt. Dann werden 180 µL einer 1.1 M Diethylzink-Lösung (10 mol%) zugegeben und die Mischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 204 µL (2.0 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd, 536 µL (10.0 mmol) Nitromethan und 100 mg Molsieb (4Å, 12 h getrocknet unter Vakuum bei 120°C) in 3 mL abs. THF tropfenweise gegeben. Die Reaktionslösung wird bei der entsprechenden Temperatur die angegebene Zeit gerührt. Die Mischung wird mit 3 ml 0.5 M HCl-Lösung und 10 mL Diethylether versetzt. Anschließend wird mit je 10 mL Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Säulenchromatographie (PE/EA 7:1) an Kieselgel gereinigt. Das Produkt **100** wird als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.44-4.32 (m, 5H), 5.47 (dd, *J* = 9.4, 3.2 Hz, 1H), 4.62 (dd, *J* = 13.4, 9.4 Hz, 1H), 5.47 (dd, *J* = 13.4, 3.2 Hz, 1H), 2.82 (bs, 1H).

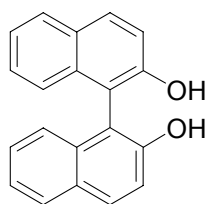
**G.3.5 Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol:**

Es wird zu 0.05 mmol (5.0 mol %) des entsprechenden Pyridin-N-Oxides in THF (5 mL) BH<sub>3</sub> · SMe<sub>2</sub> (0.5 mL, 0.10 mmol, THF-Lösung) gegeben. Die Mischung wird 5 Minuten refluxiert. Danach wird Acetophenon 0.121 g (1 mmol) in THF (1 mL) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung wird 5 Minuten refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung durch Zugabe von Wasser (3 mL)

hydrolysiert. Die wässrige Phase wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x 30 mL) extrahiert, und die gesammelten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abrotieren bekommt man rohes Produkt **109a**, das mittels Gaschromatographie analysiert wird.

GC mit folgender Gerätekonfiguration: Chromatograph: FISON GC 8130, Detektor FID, 200°C, Injektor: Split, 200°C, Säule: J&W Scientific DBWAX (Länge: 30m, Innendurchmesser: 0.25mm), Ofentemperatur: 90°C isotherm, Trägergas  $\text{He}$ , Retentionszeiten: 8.5 min (Acetophenon), 26 min bzw. 29 min für die beiden Enantiomere des 1-Phenylethanols.

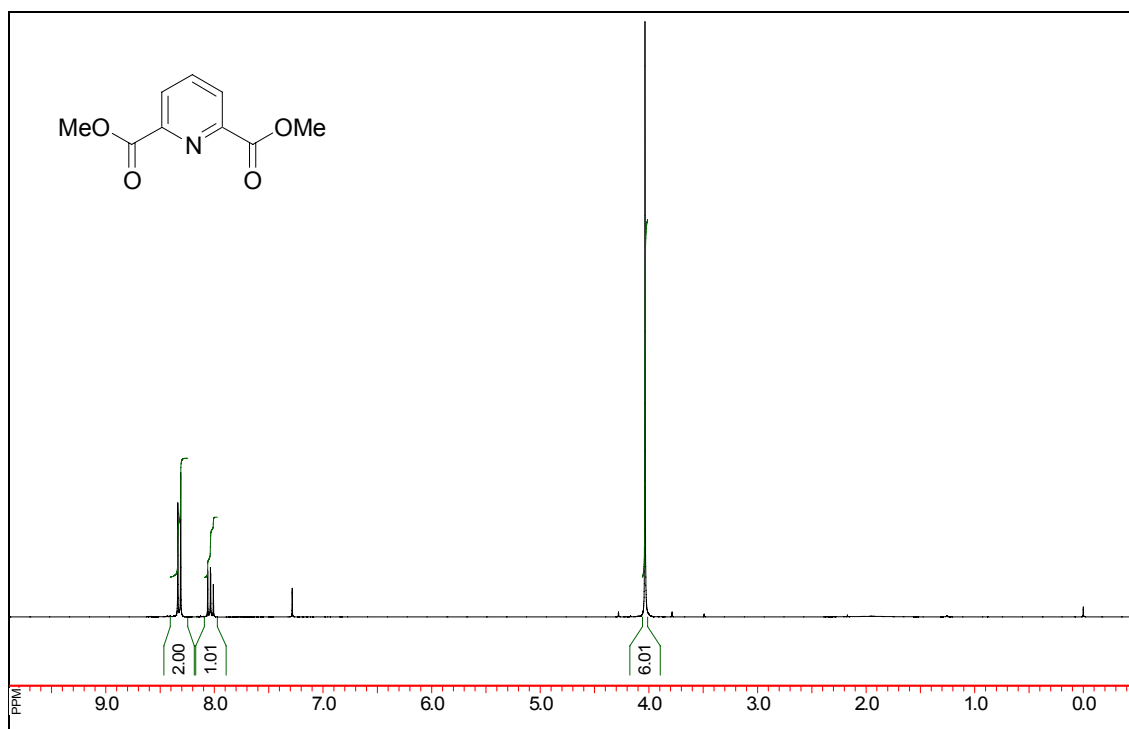
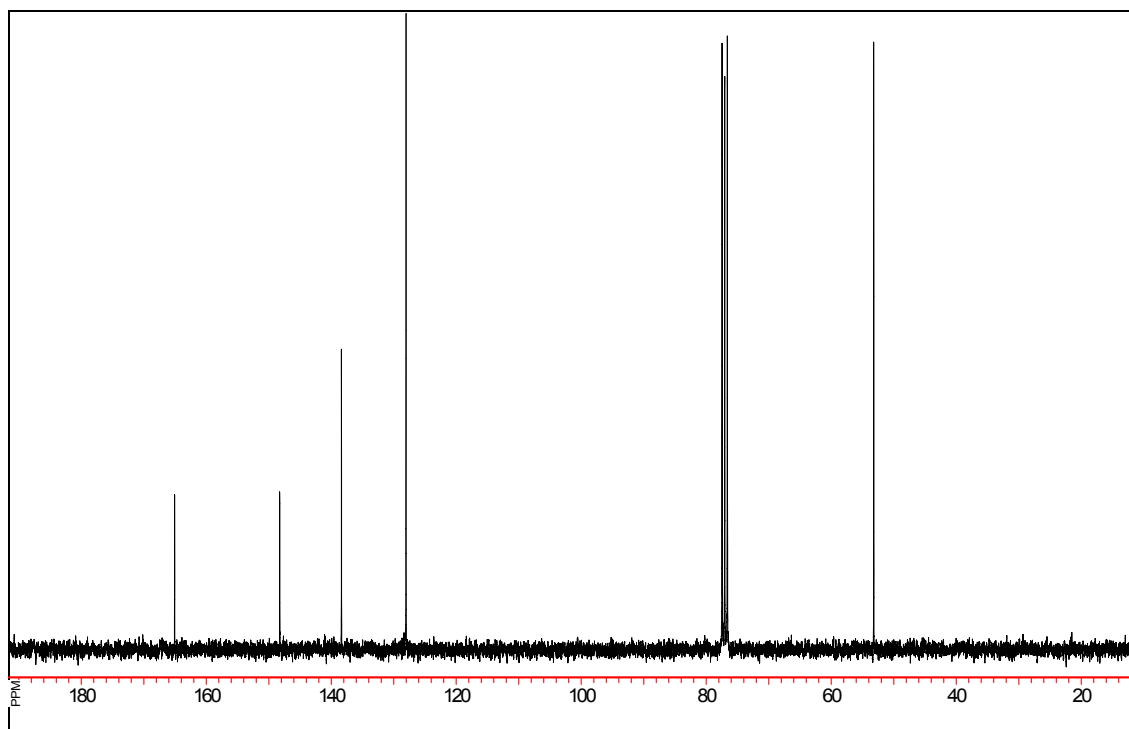
### G.3.6 Oxidative Kupplung von $\beta$ -Naphthol zu:

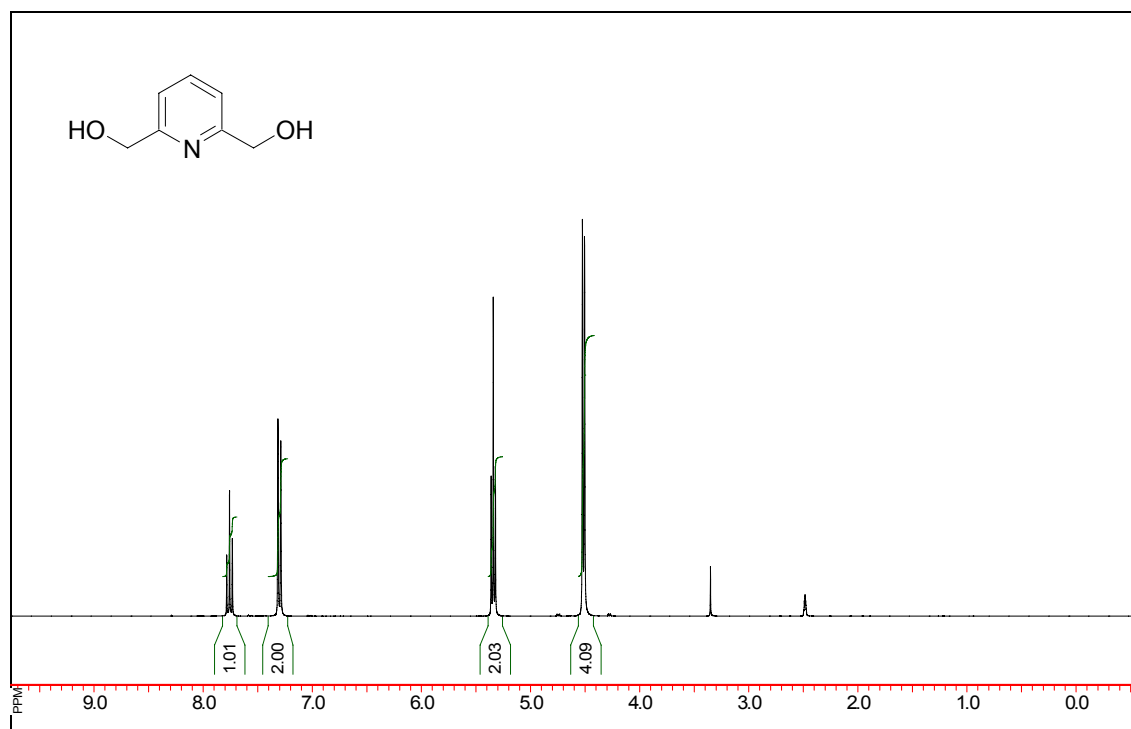
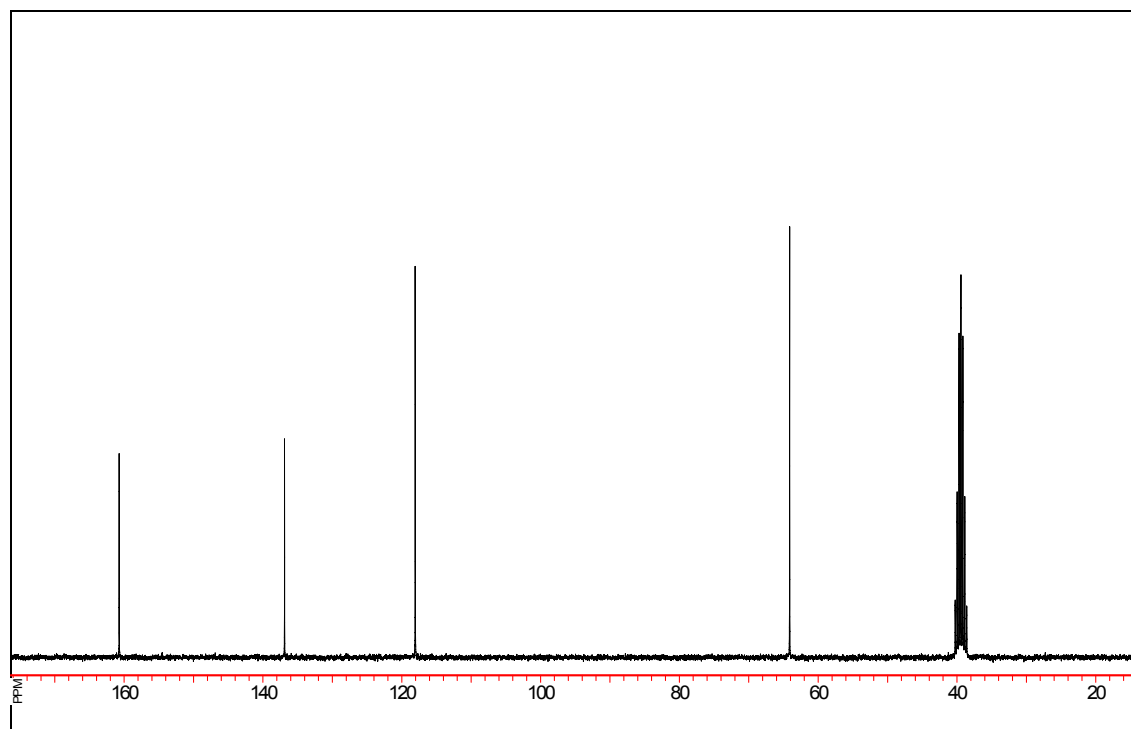


Es werden 0.020 mmol (20 mol %) des Metallsalzes und 0.011 mmol (11 mol %) des entsprechenden Liganden in 10 mL Methanol gelöst und zur Komplexbildung über Nacht gerührt. Danach wird Methanol abrotiert und Reste des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Nach dem Trocknen wird 10 mL abs.  $\text{CCl}_4$  zugegeben. Anschließend wird 0.144 g (1.00 mmol)  $\beta$ -Naphthol zugegeben. Die Reaktion wird gestartet, indem das Reaktionsgefäß dreimal kurz evakuiert und dann mit Sauerstoff belüftet wird. Anschließend wird ein Ballon mit Sauerstoff aufgesetzt und die Reaktionsmischung bei 0°C bzw. 40°C heftig gerührt. Die Reaktion wird per DC - Kontrolle (Laufmittel PE/EE 2/1) verfolgt. Die Reaktion wird nach 5 Tagen mit 10 mL gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  - Lösung gequench und dreimal mit je 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und einrotiert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (PE/EA 2:1) an Kieselgel gereinigt. Das Produkt **113** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

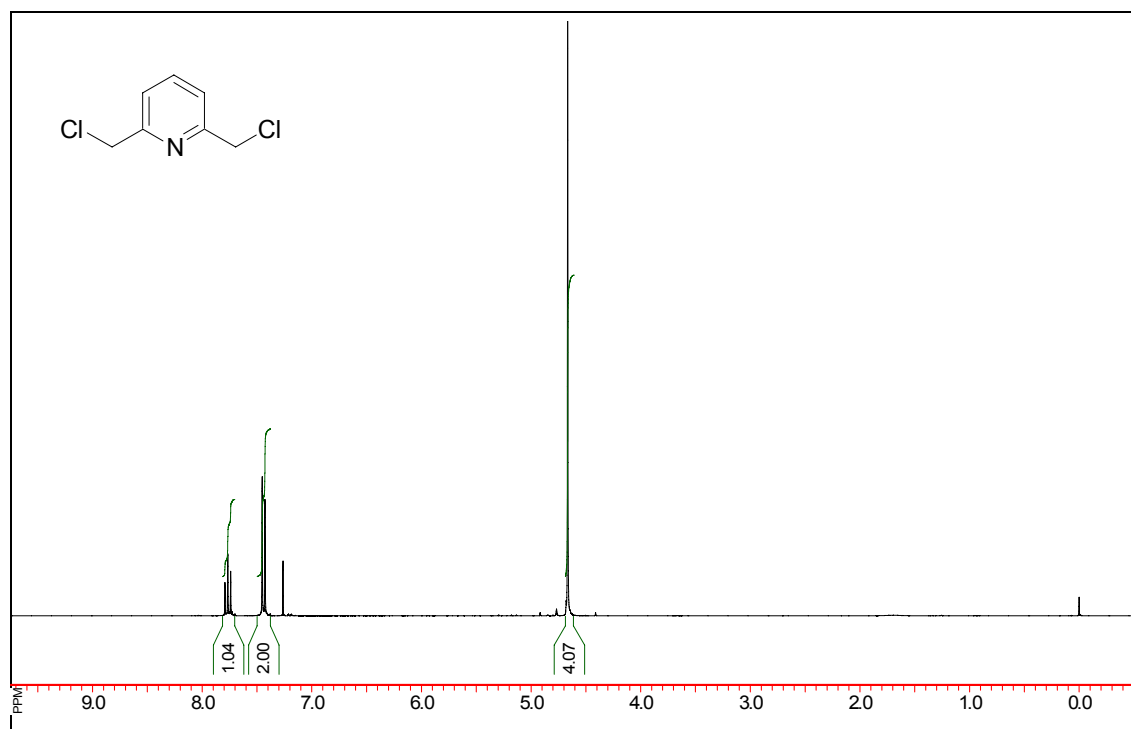
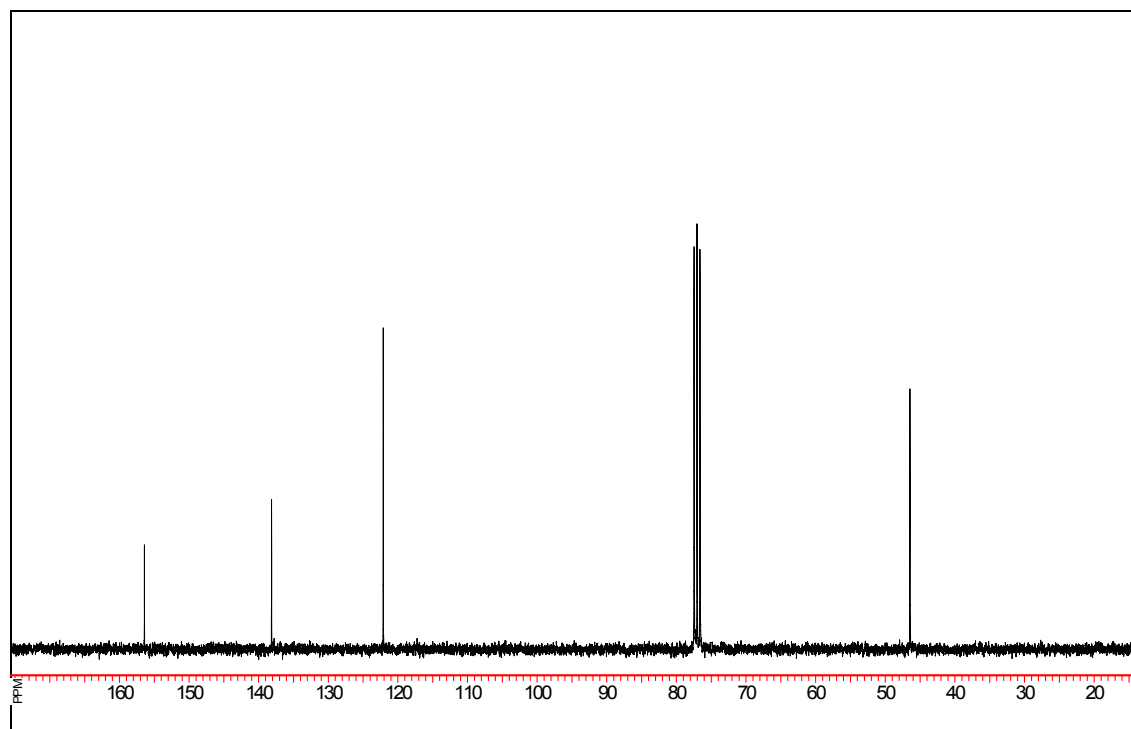
## H. Spektrenanhang

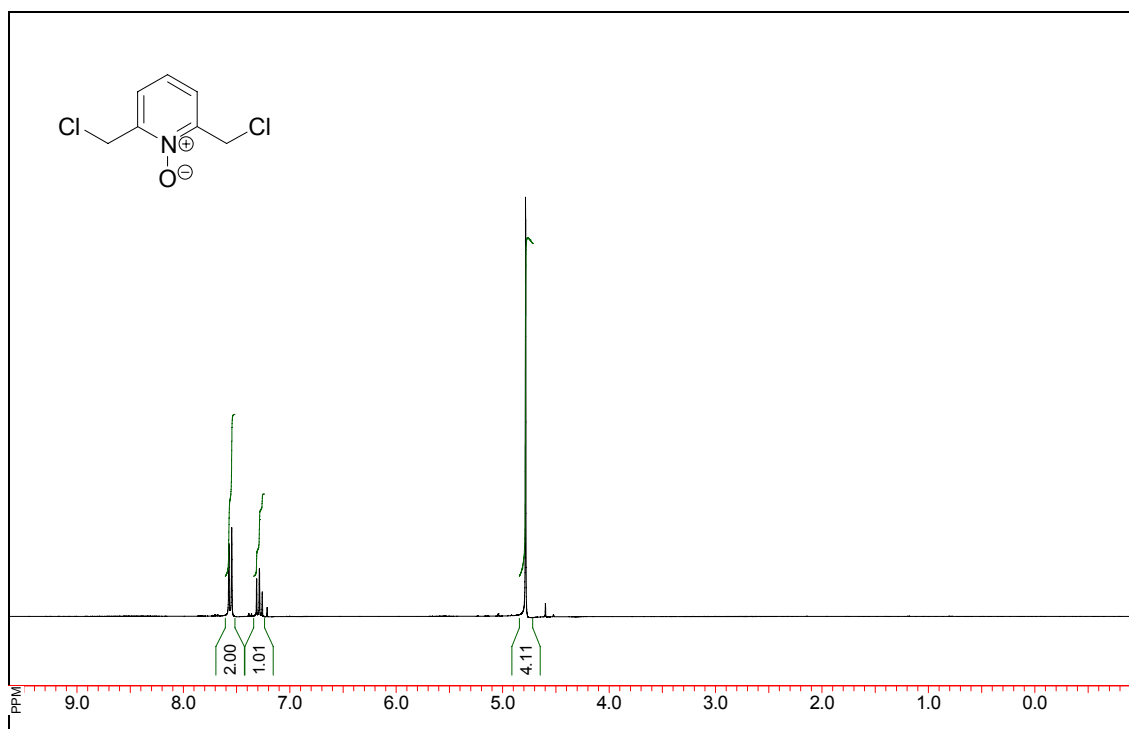
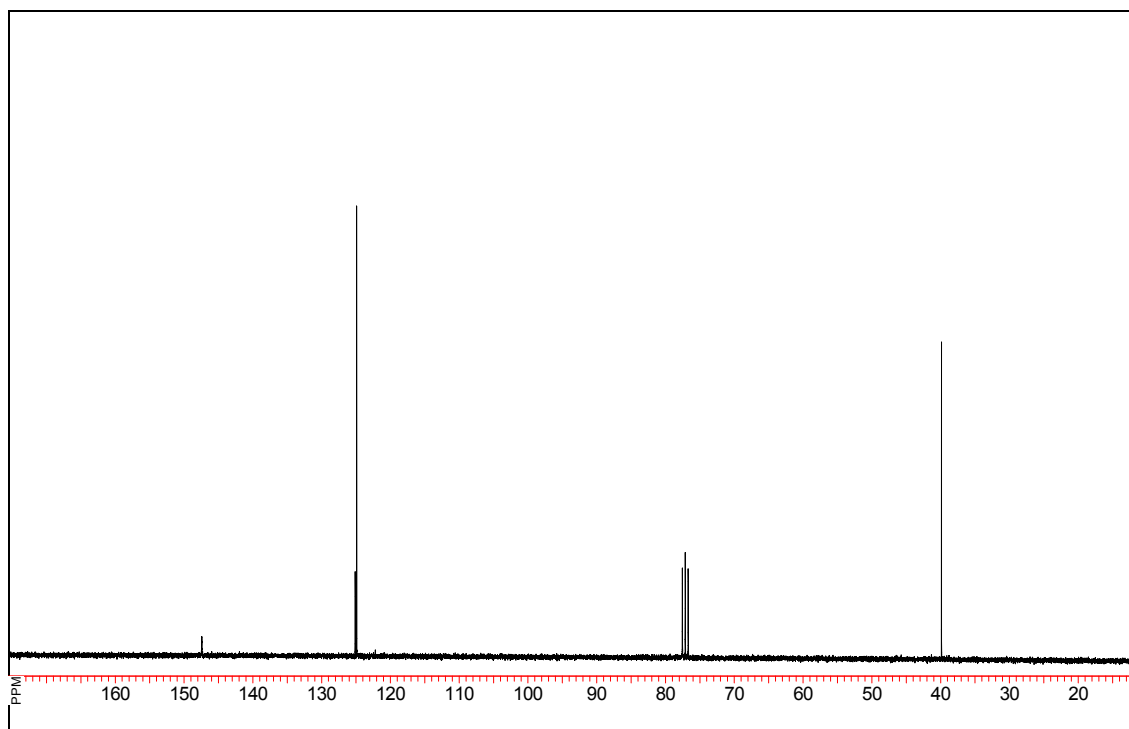
Die folgenden Seiten zeigen die Kernresonanzspektren der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden und ihrer Vorstufen. Die Spektren sind in der Reihenfolge Protonenspektrum und Kohlenstoffspektrum abgebildet. Die genauen Aufnahmebedingungen sind jeweils unter dem Spektrum angegeben.

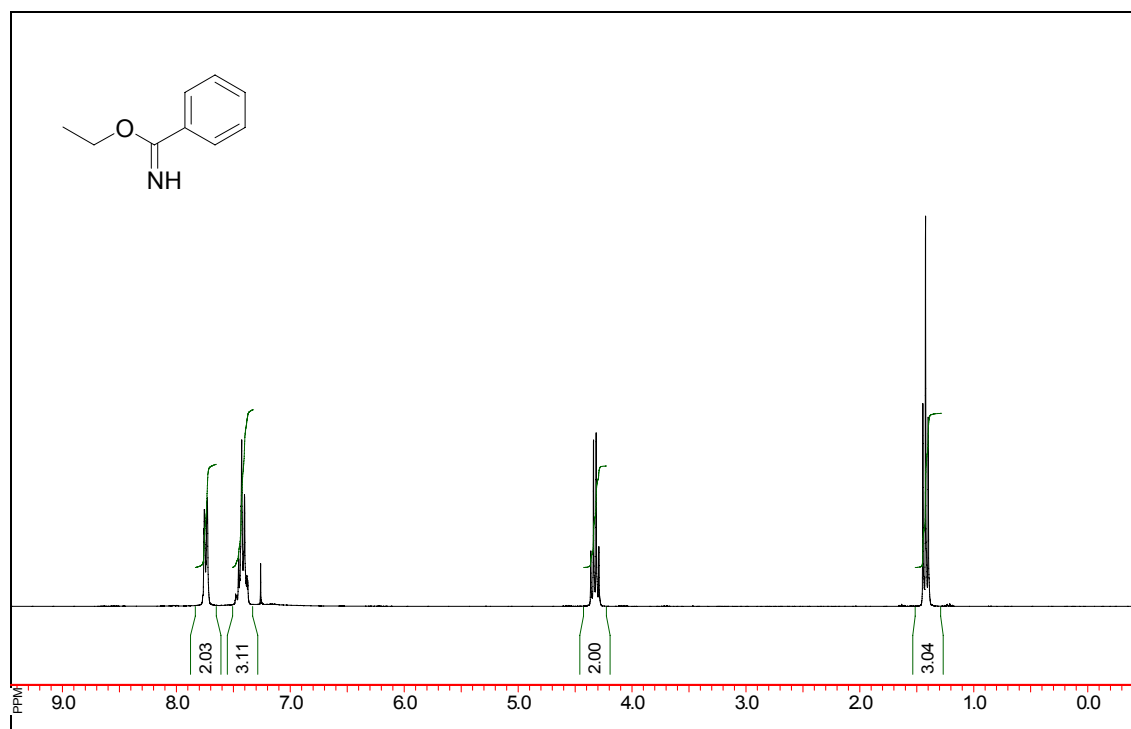
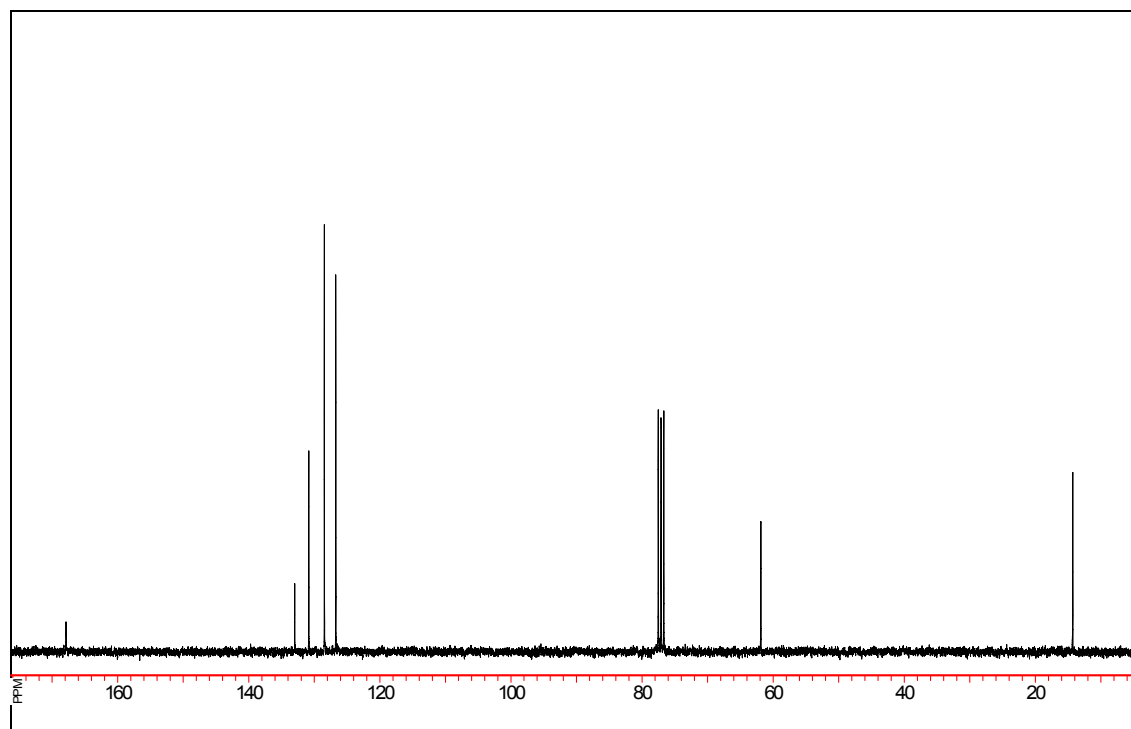
**2,6-Pyridindicarbonsäure-dimethylester (58)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

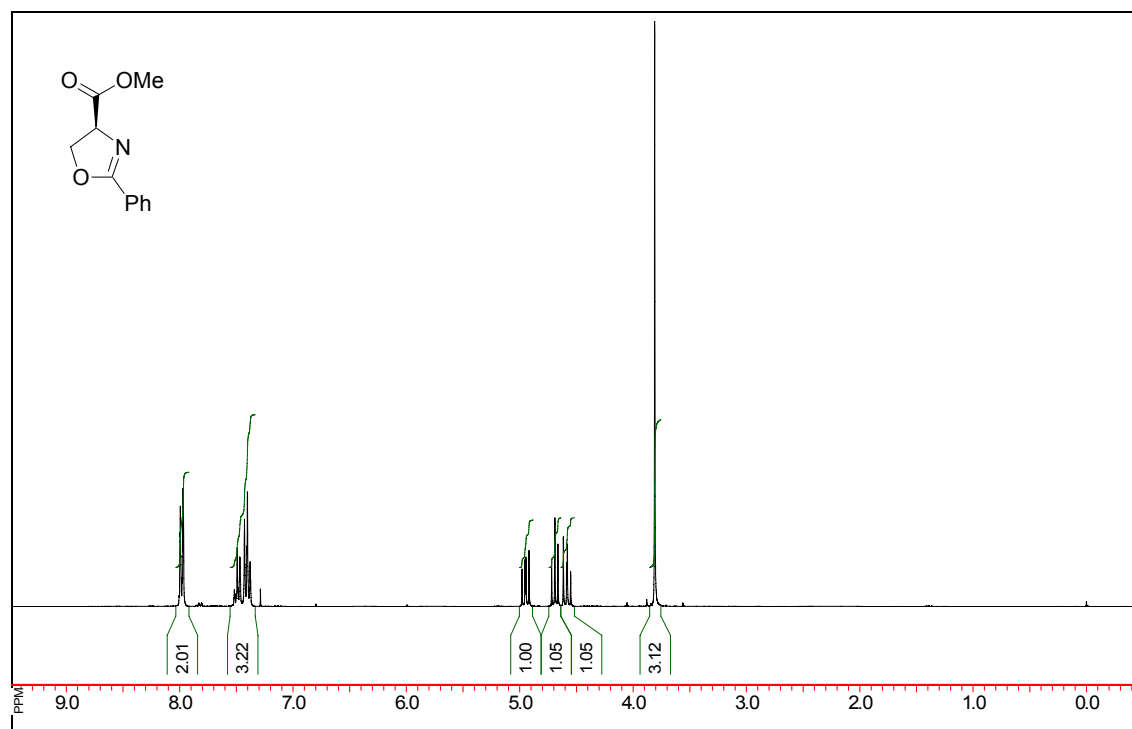
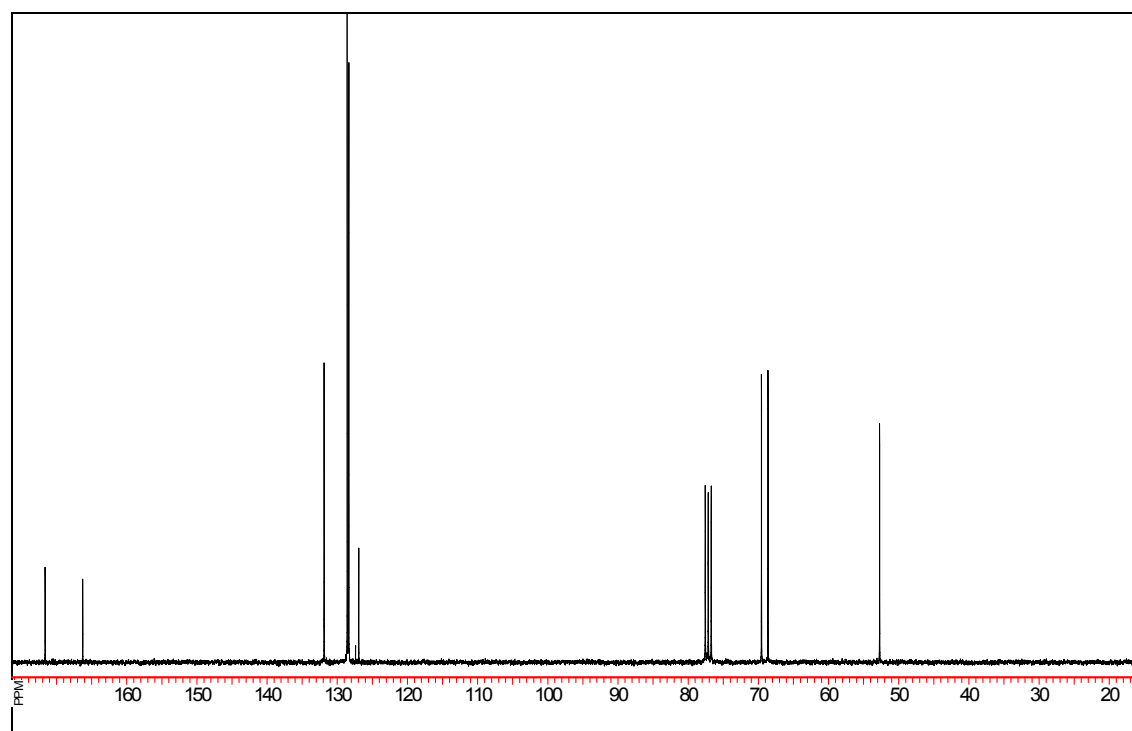
**2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (58a)****<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)****<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)**

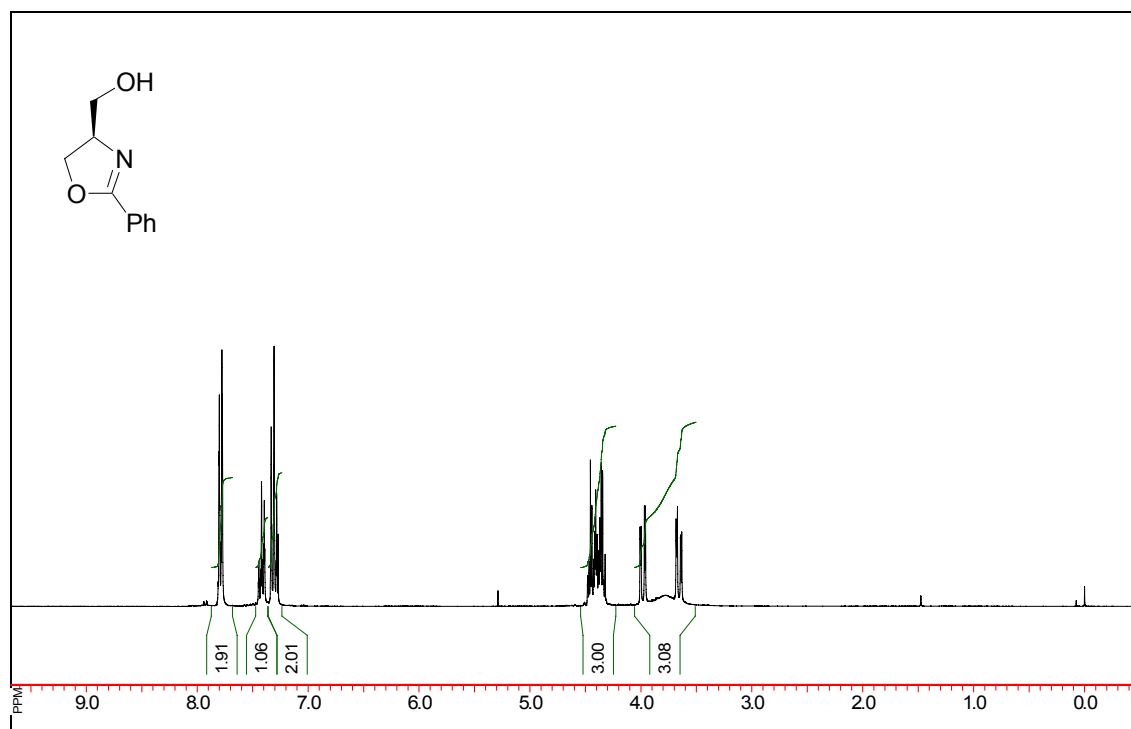
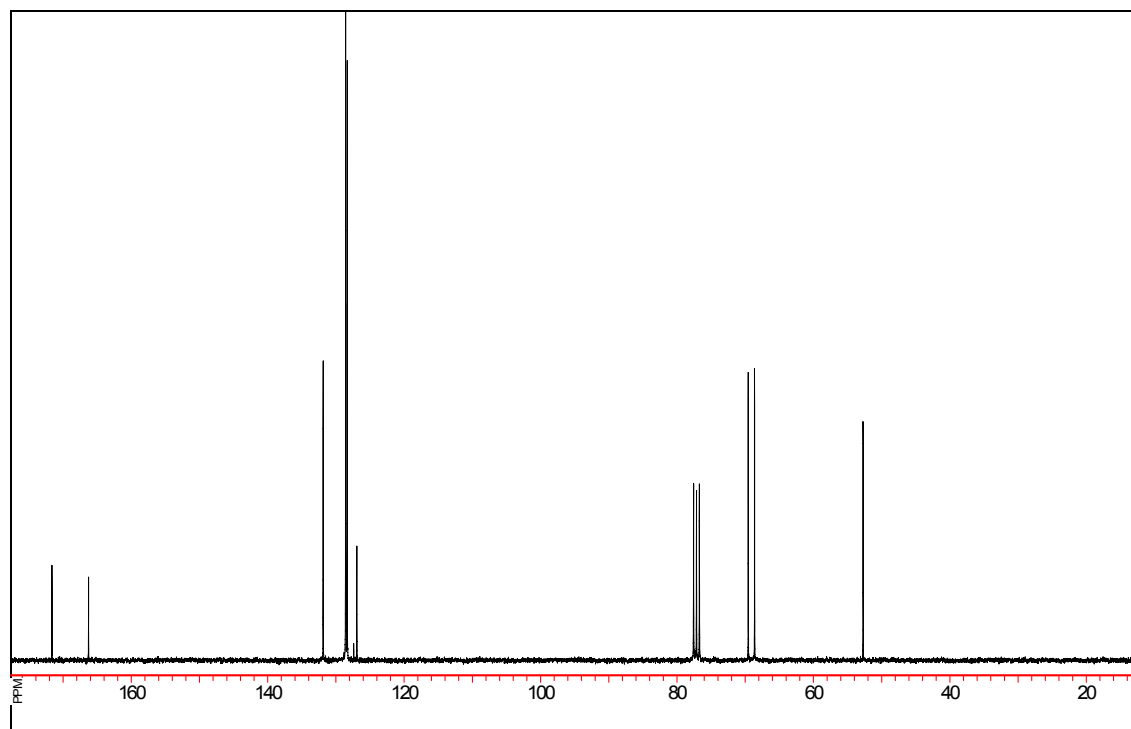


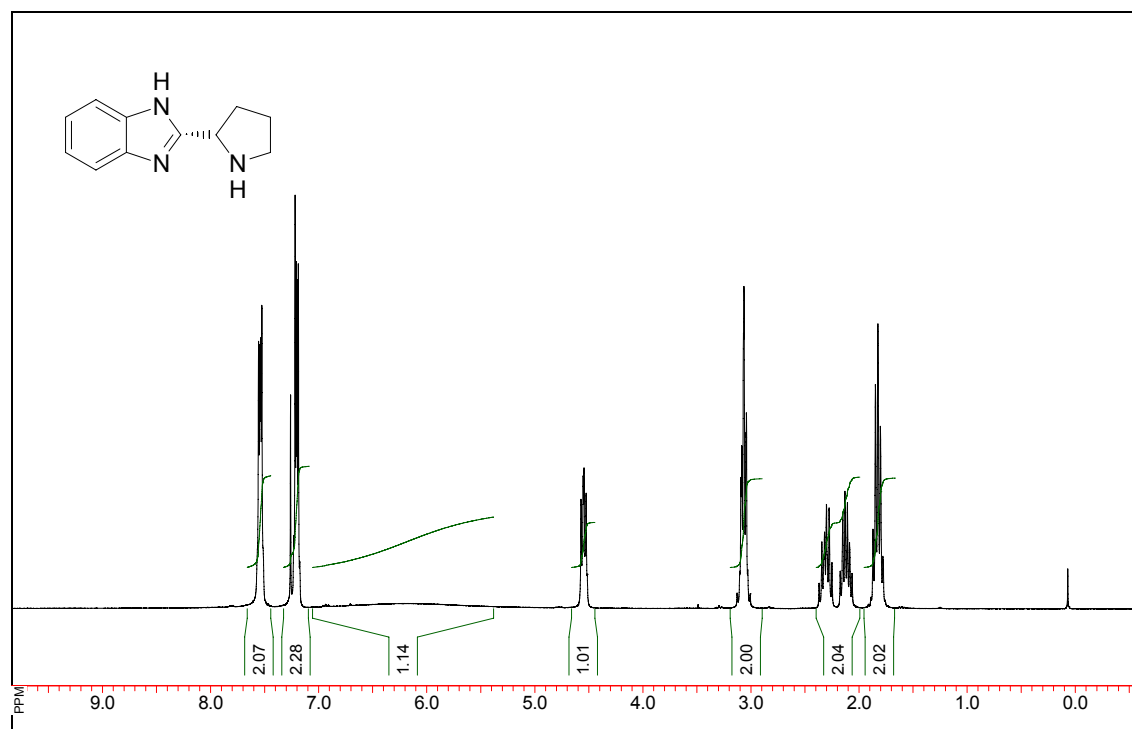
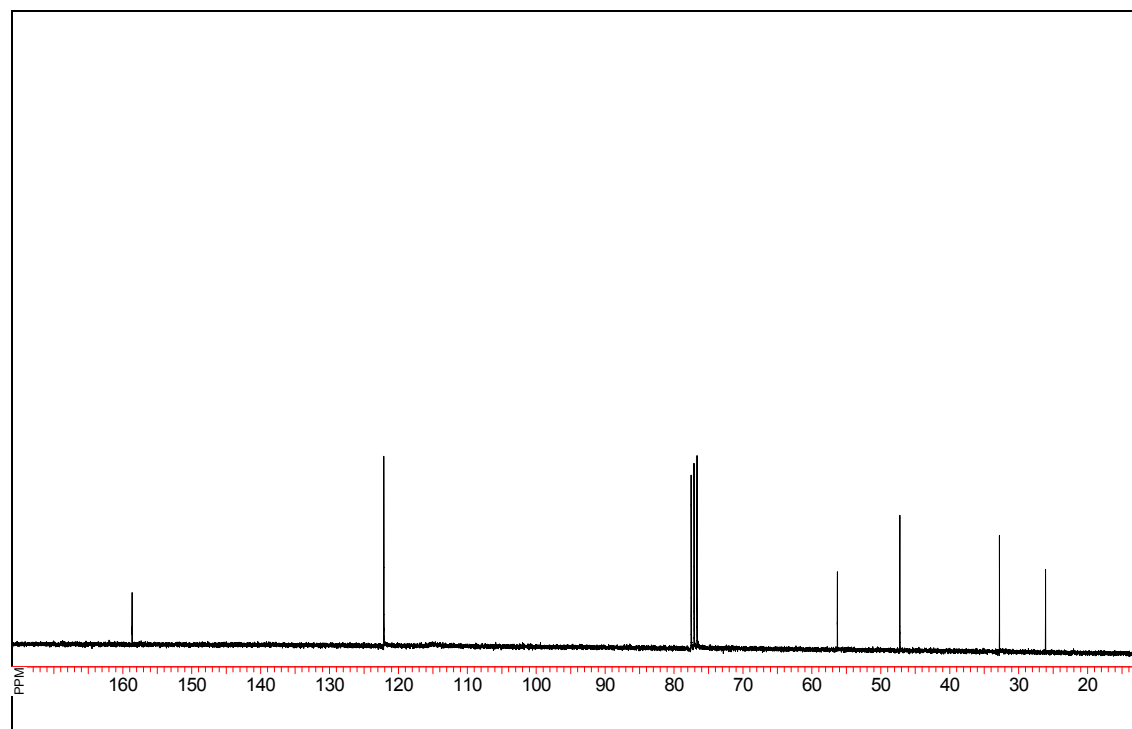
**2,6-Bis(chloromethyl)pyridin (59)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

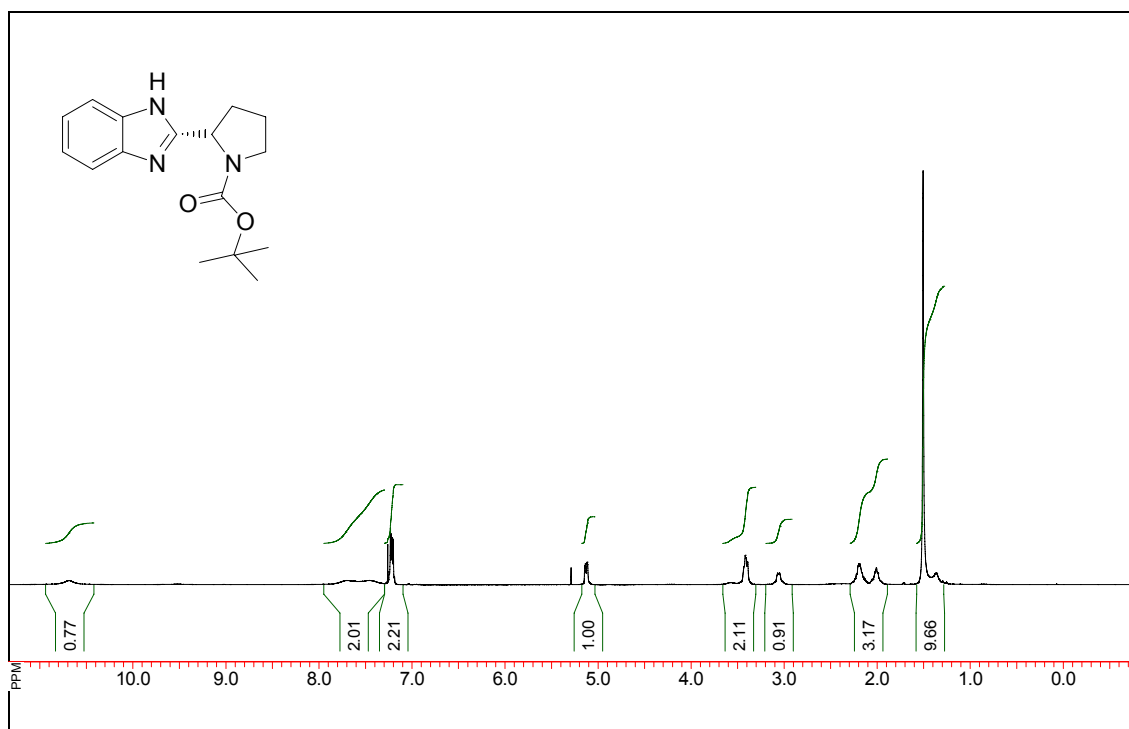
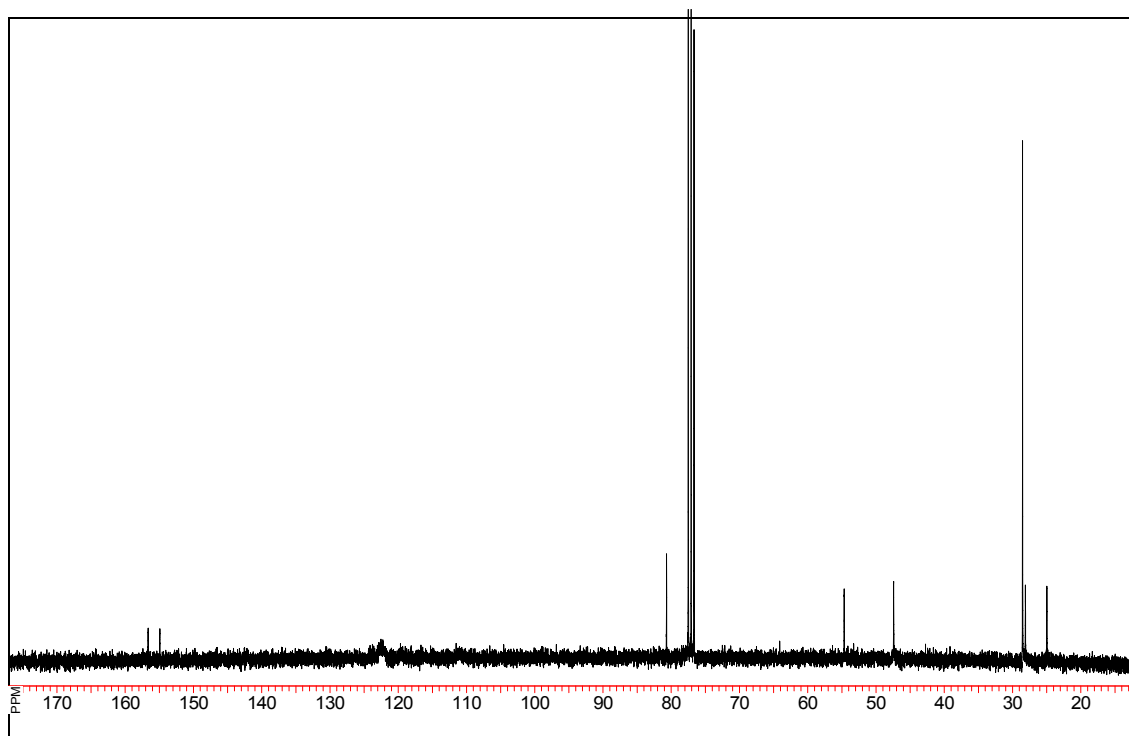
**2,6-Bis(chloromethyl)pyridin-N-oxid (56)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

**Benzimidssäureethylester (61)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

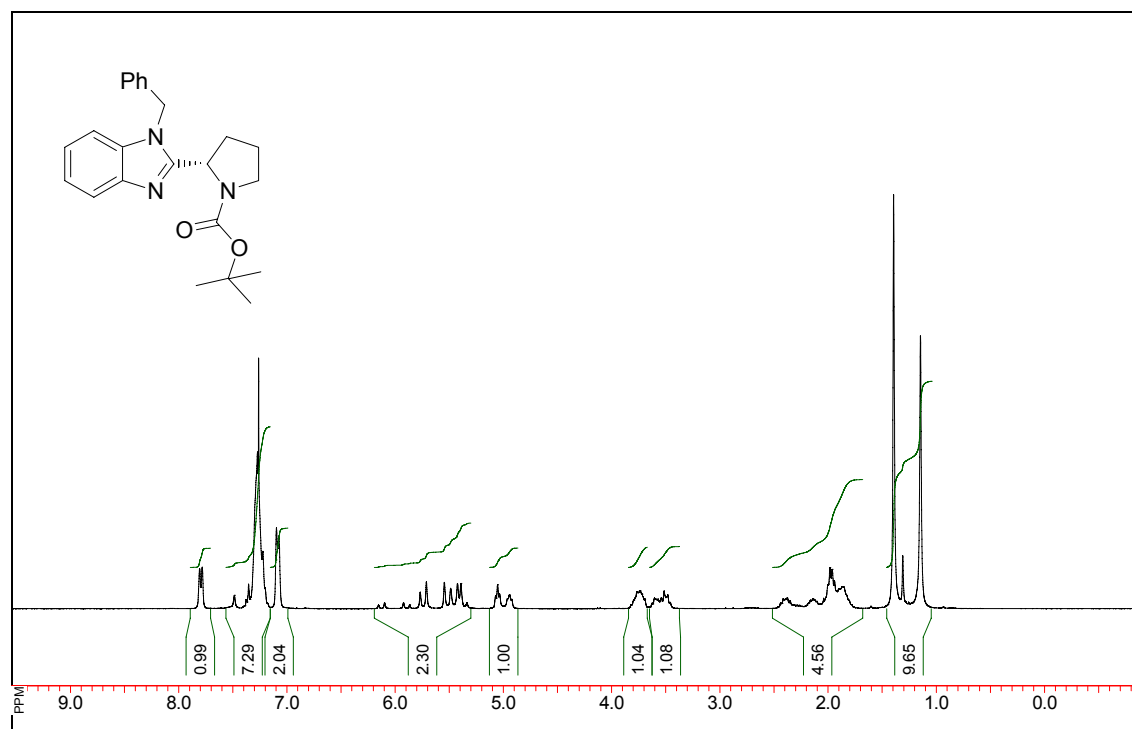
**(S)-4-Methoxycarbonyl-2-phenyl-oxazolin (62)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

**(R)-4-Hydroxymethyl-2-phenyl-oxazoline (63)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

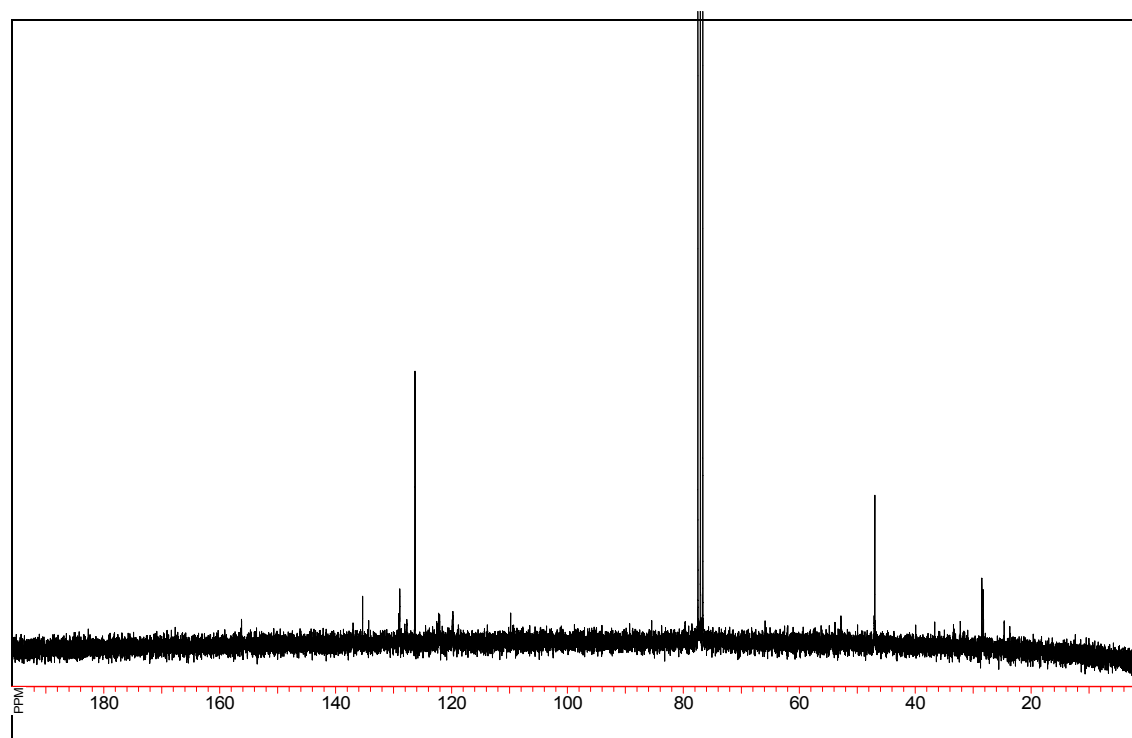
**(S)-2-Pyrrolidin-2-yl-1H-benzoimidazol (70a)****<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)****<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

**(S)-2-(1H-Benzoimidazol-2-yl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester (75)****<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)****<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

**(S)-2-(1-Benzyl-1H-benzoimidazol-2-yl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester  
(76)**

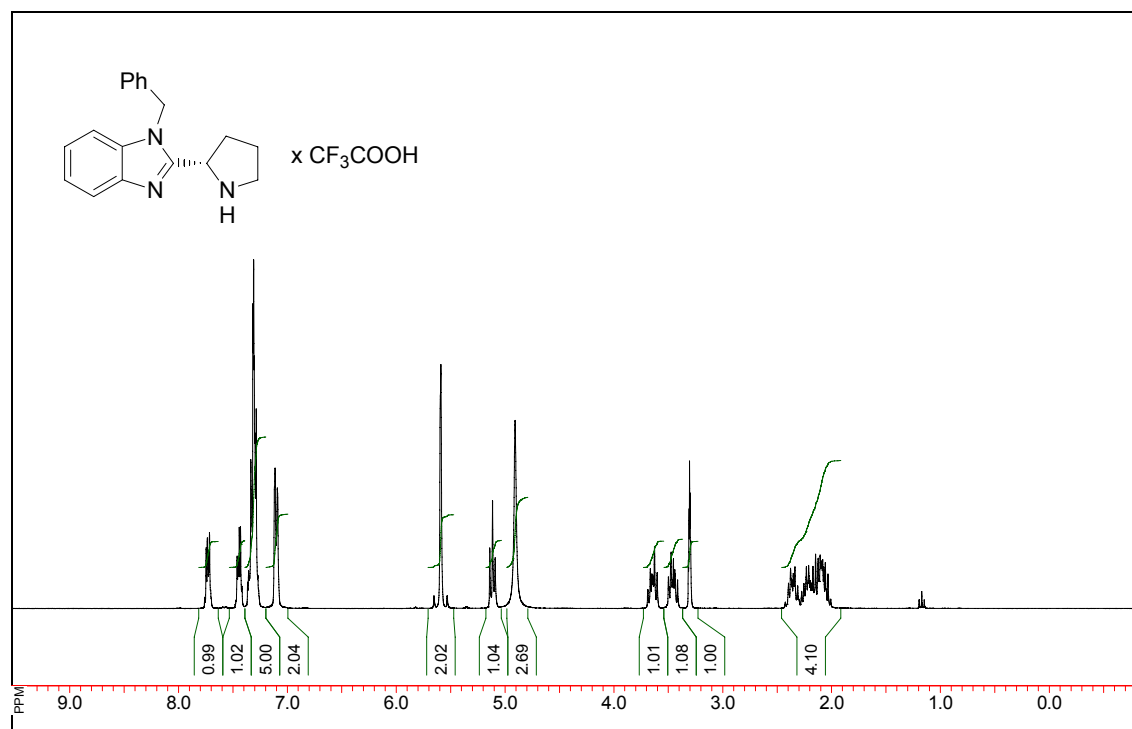
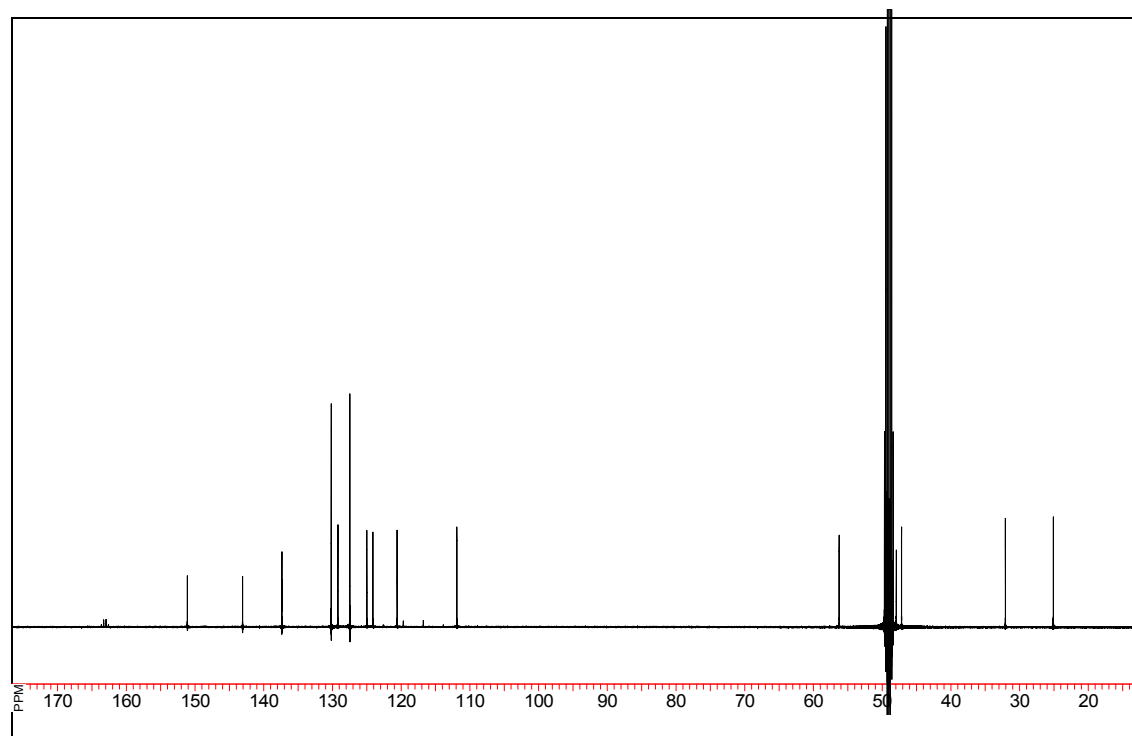


**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

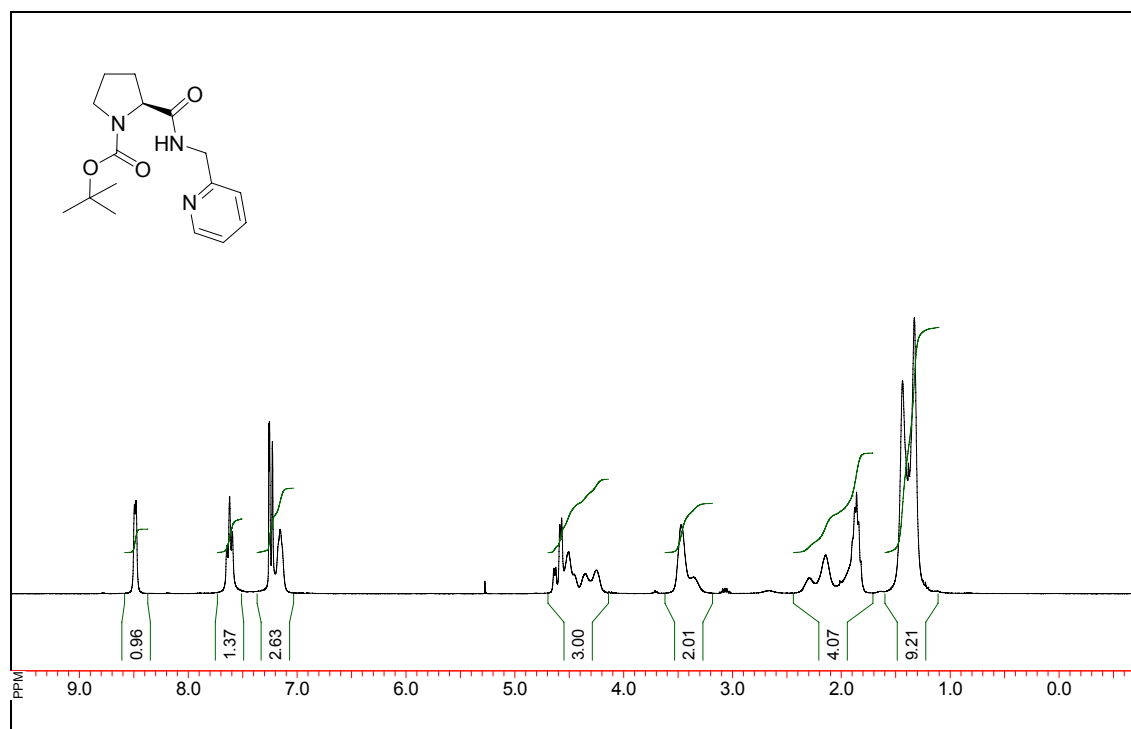


**<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

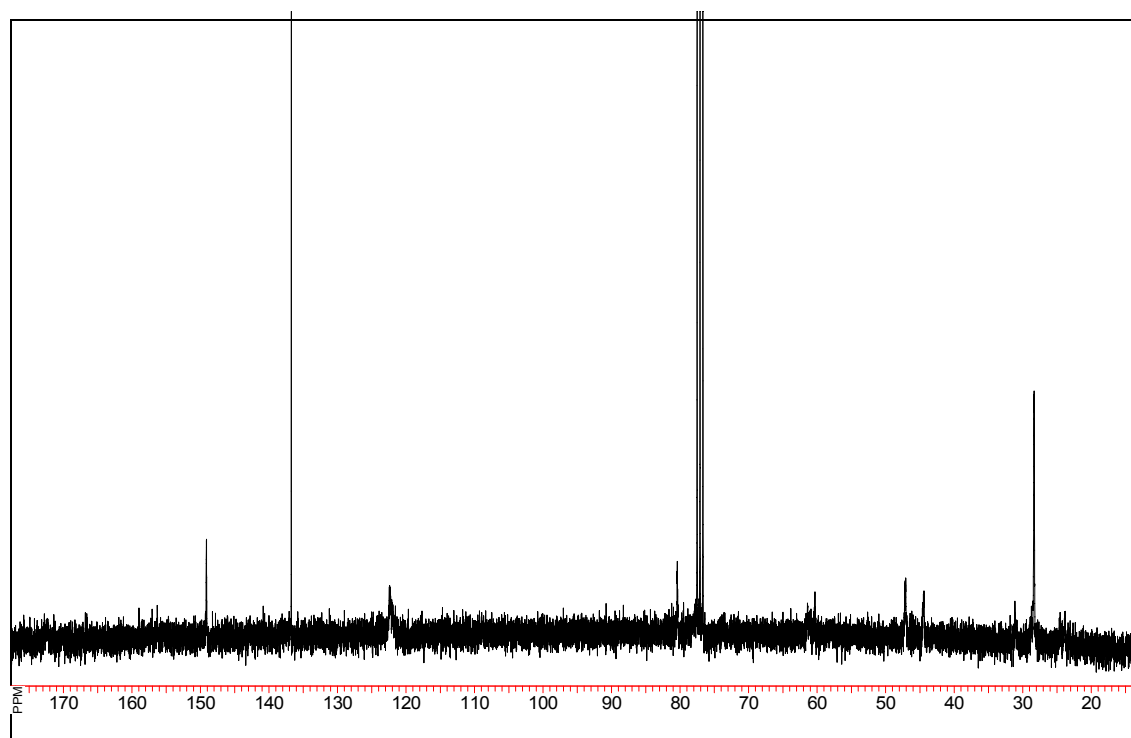


**1-Benzyl-(*S*)-2-pyrrolidin-2-yl-1H-benzoimidazol (70b)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, MeOD)** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz, MeOD)**

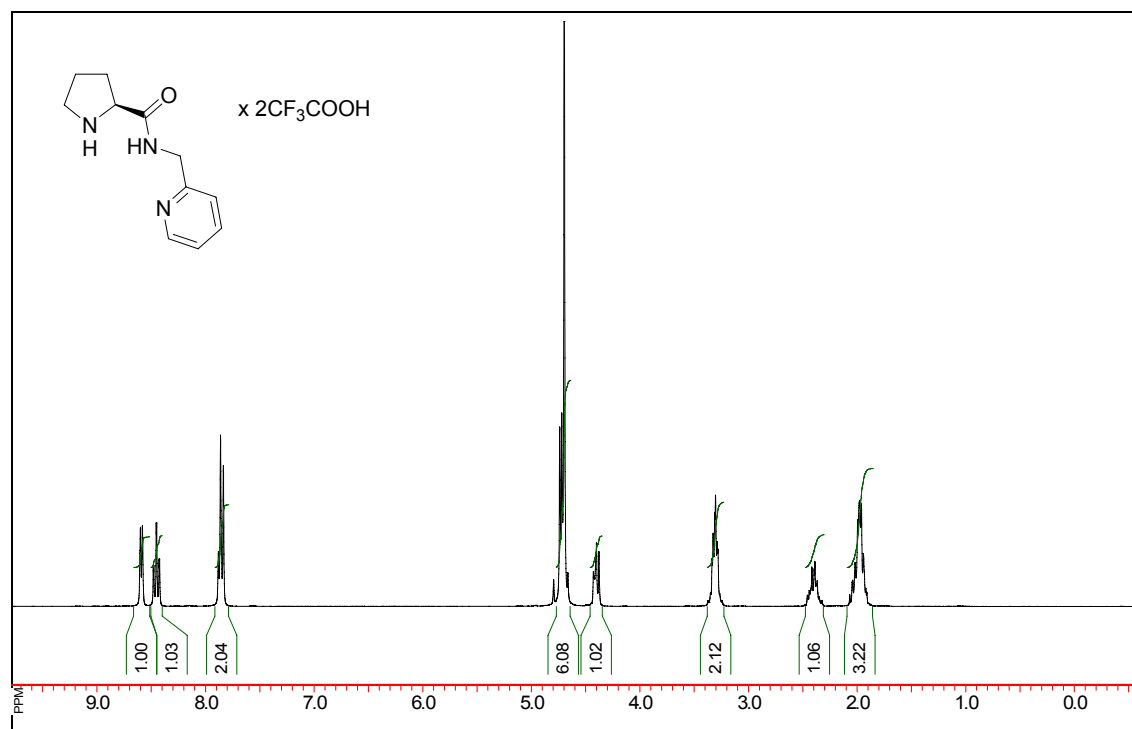
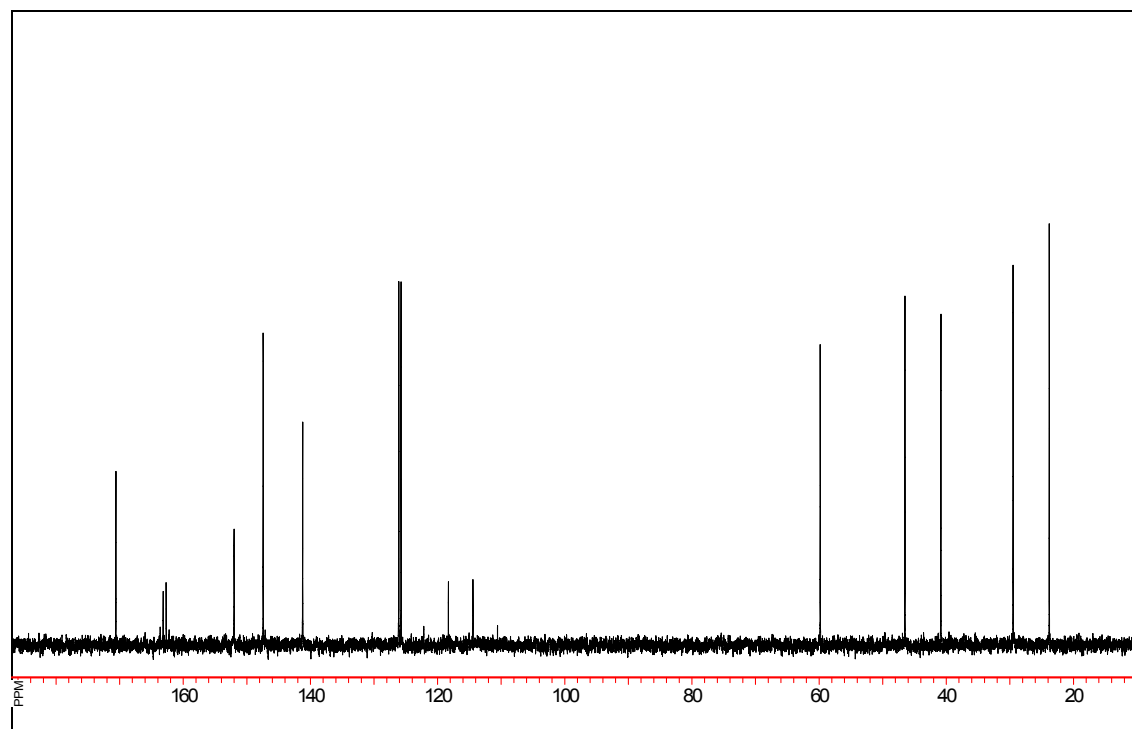
**(S)-2-[(Pyridin-2-ylmethyl)-carbamoyl]-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester  
(67c)**



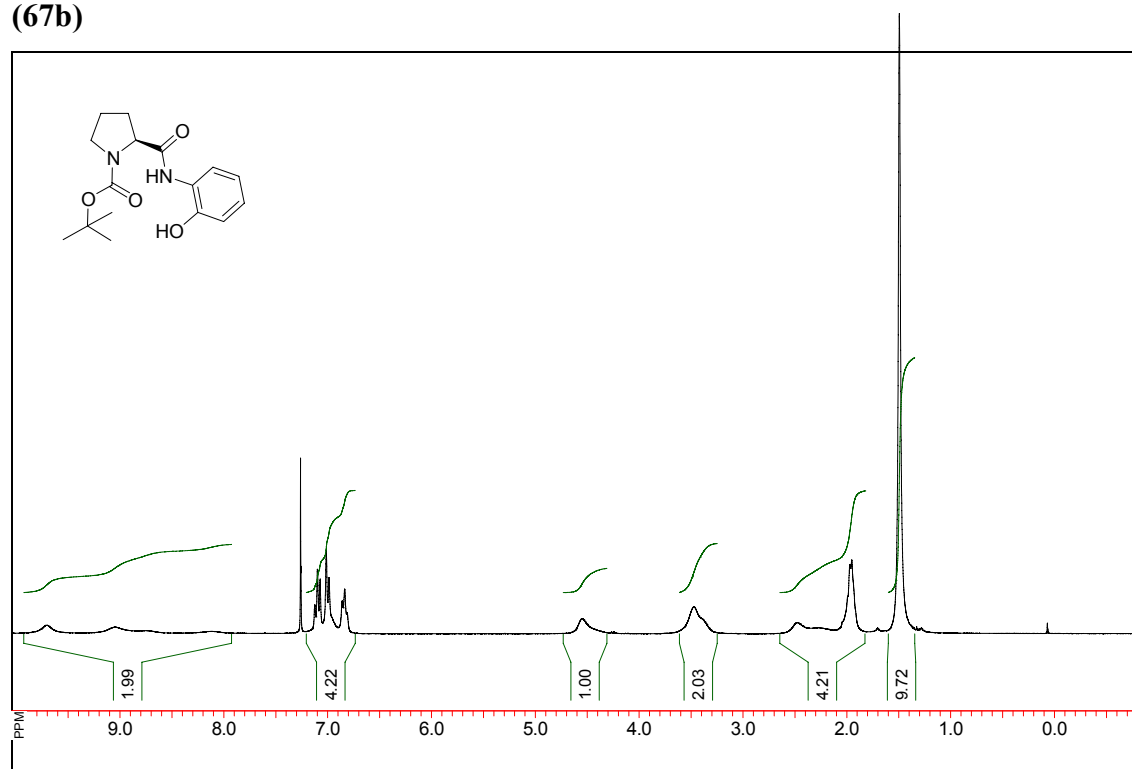
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



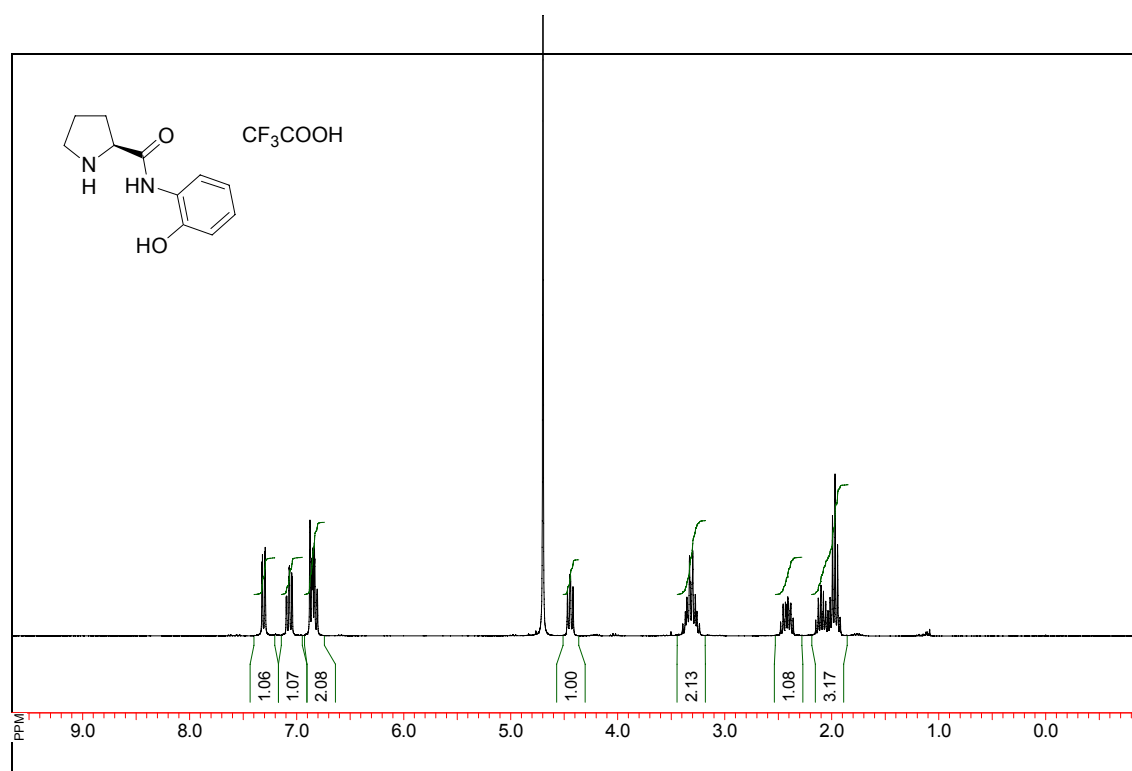
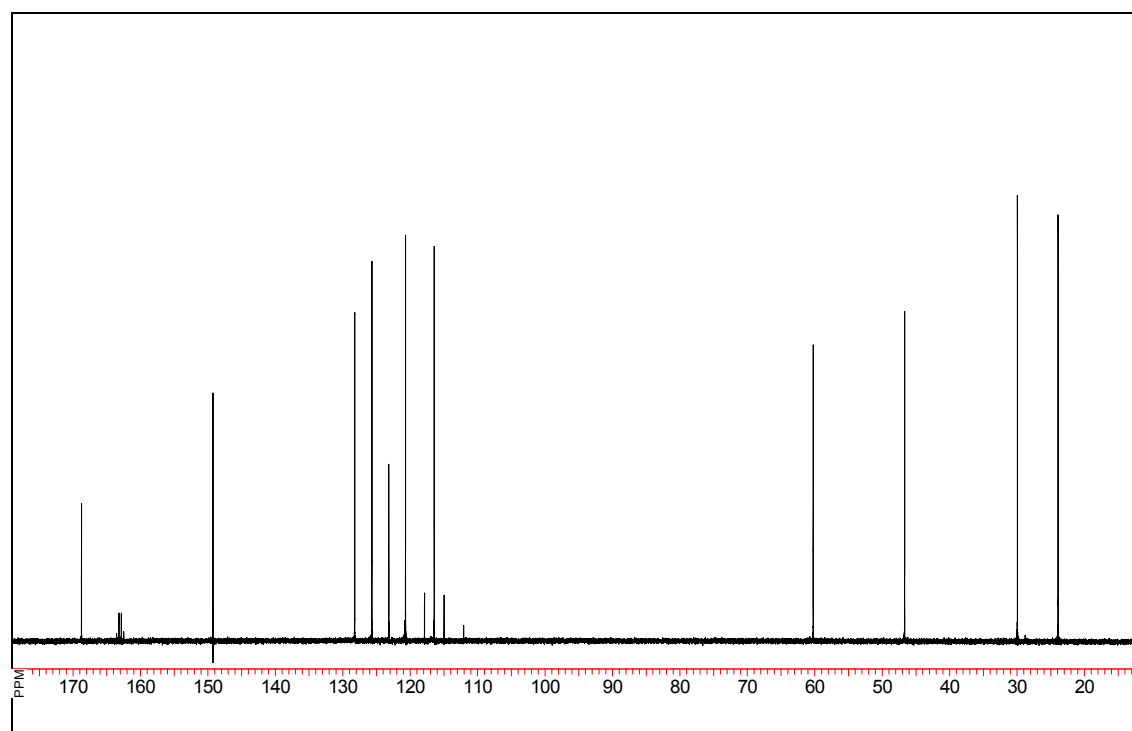
$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**(S)-Pyrrolidin-2-carbonsäure-(pyridin-2-ylmethyl)-amid (68c)****<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O)****<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O)**

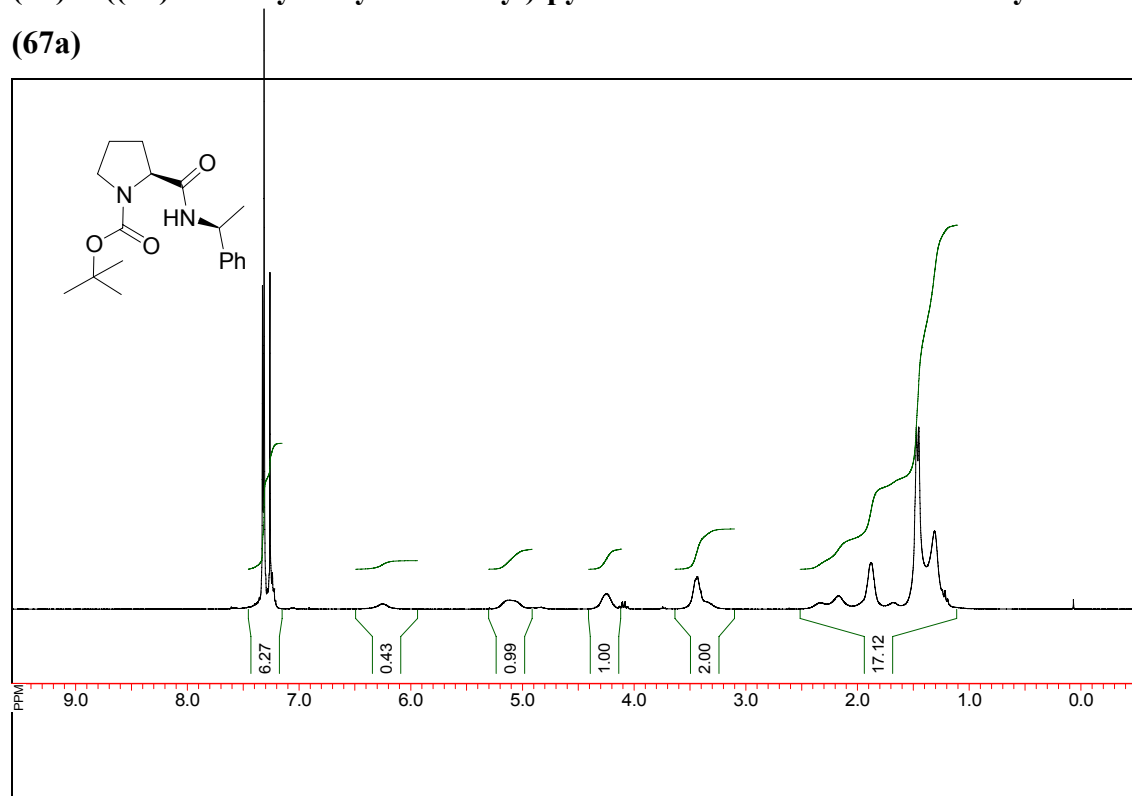
**(S)-2-(2-Hydroxy-phenylcarbamoyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester  
(67b)**



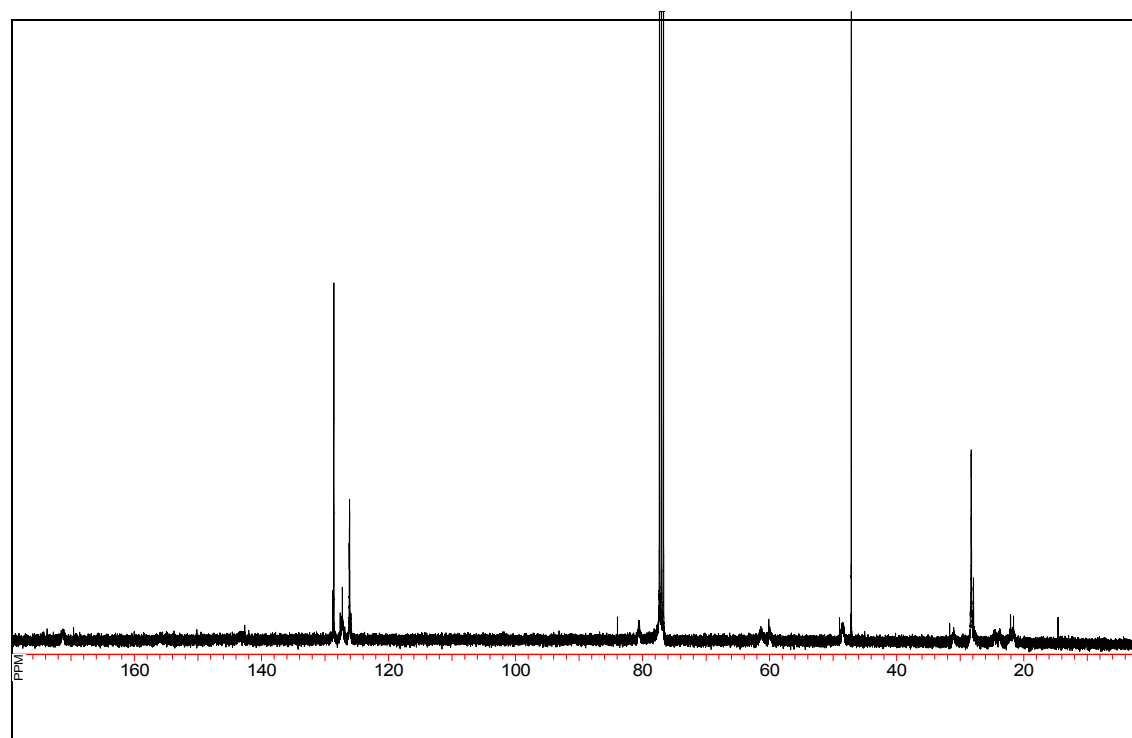
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**(S)-Pyrrolidin-2-carbonsäure-(2-hydroxy-phenyl)-amid (68b)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )**

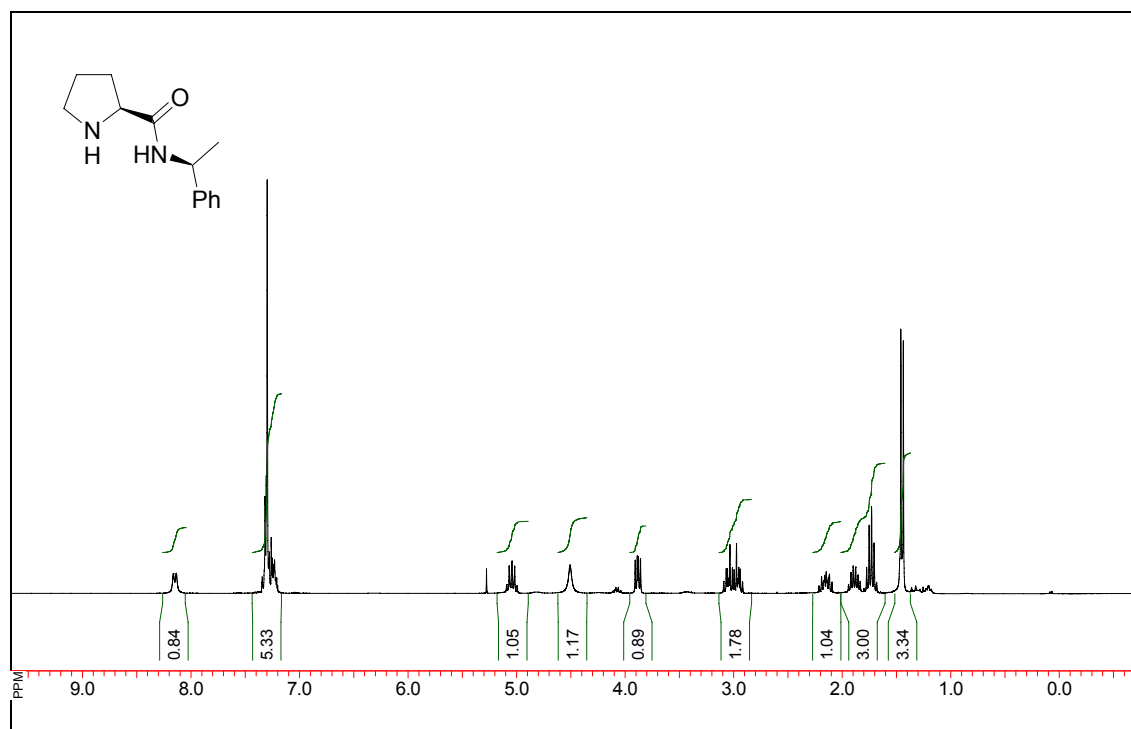
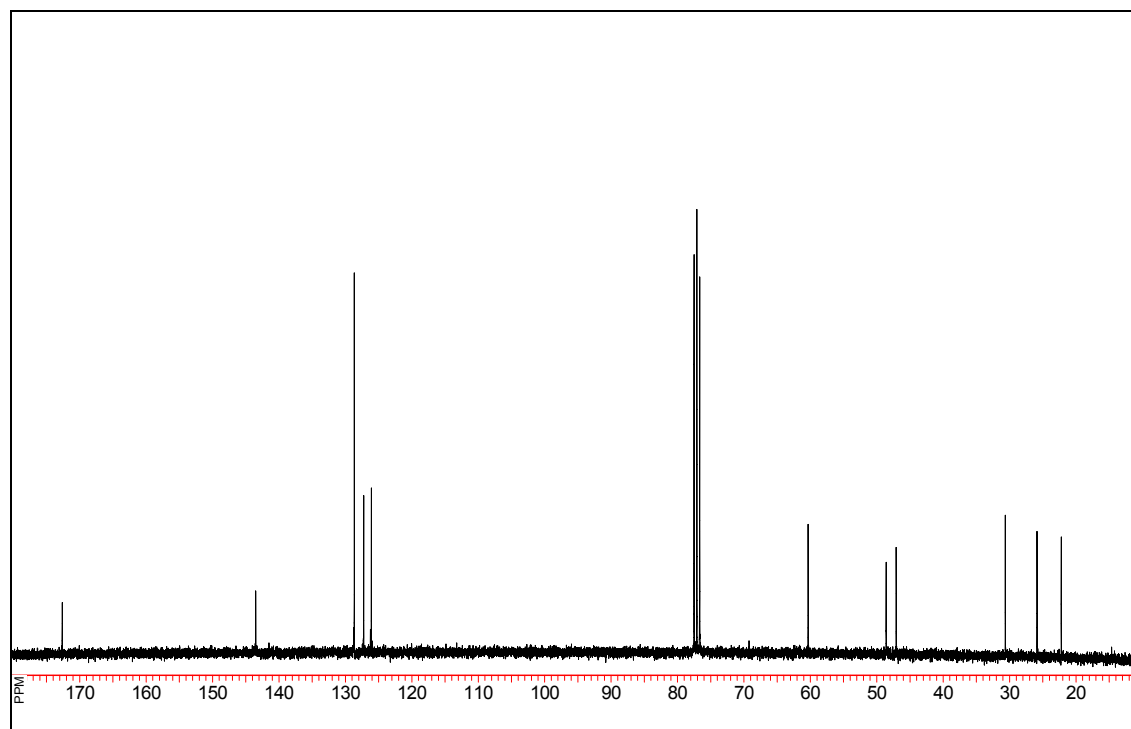
**(2S)-2-((1S)-1-Phenyl-ethylcarbamoyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester  
(67a)**



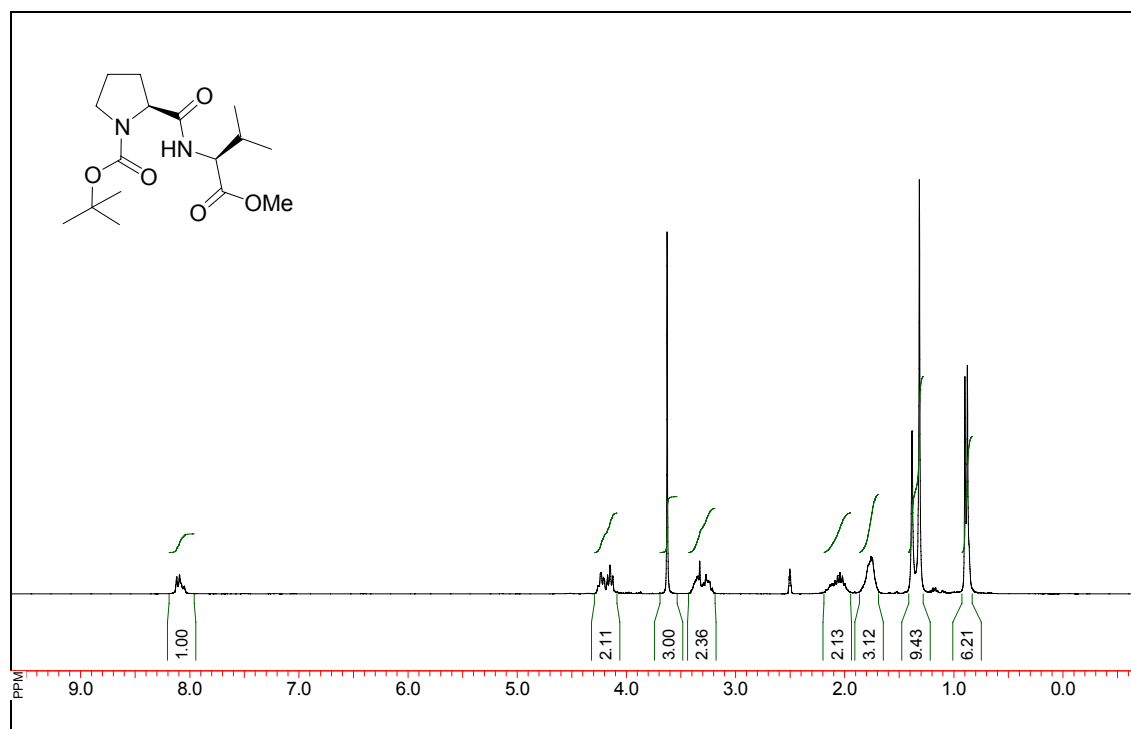
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**



**<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

**(2S)-Pyrrolidin-2-carbonsäure-((1S)-1-phenyl-ethyl)-amid (68a)****<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)****<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

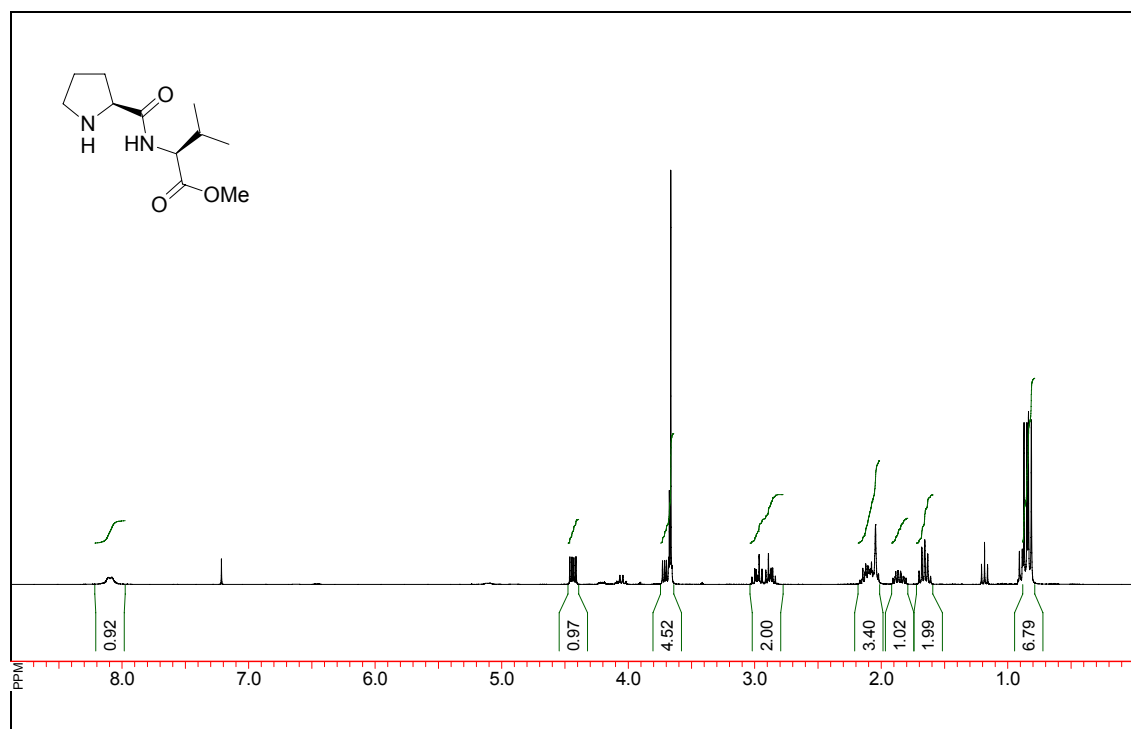
**(2*S*)-2-((1*S*)-1-Methoxycarbonyl-2-methyl-propylcarbamoyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester (67e)**



$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

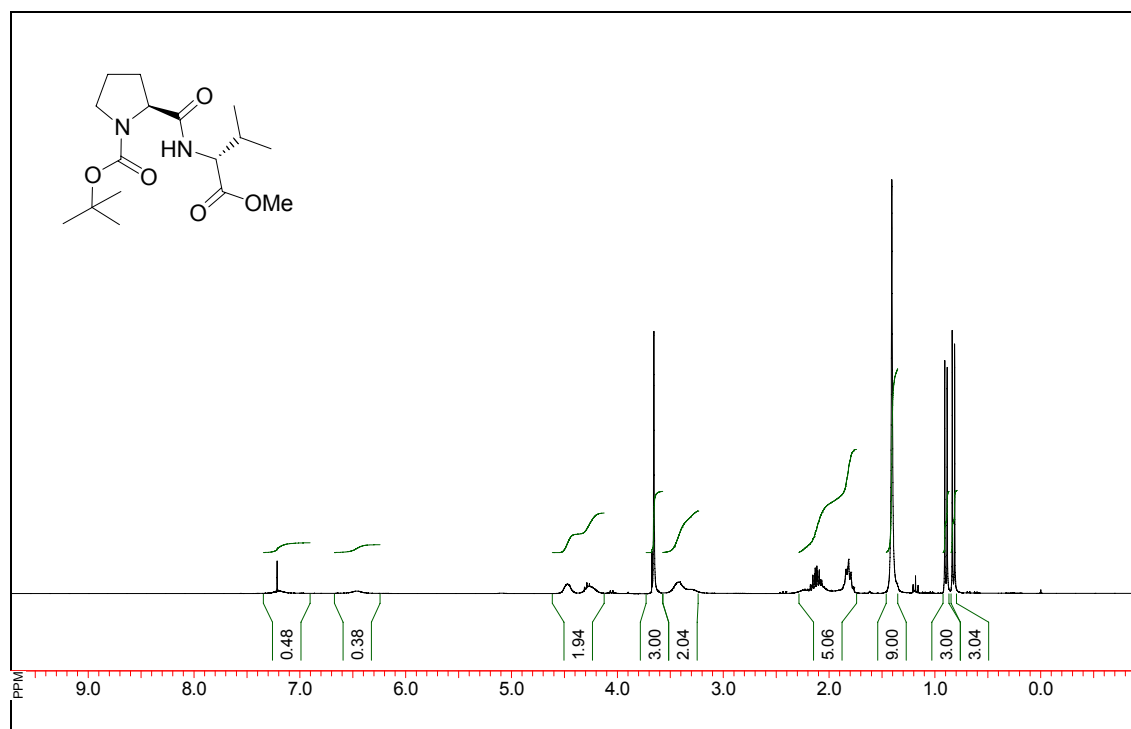


**3-Methyl-(2*S*)-2-[(pyrrolidin-(2*S*)-2-carbonyl)-amino]-buttersäure-methylester  
(68e)**

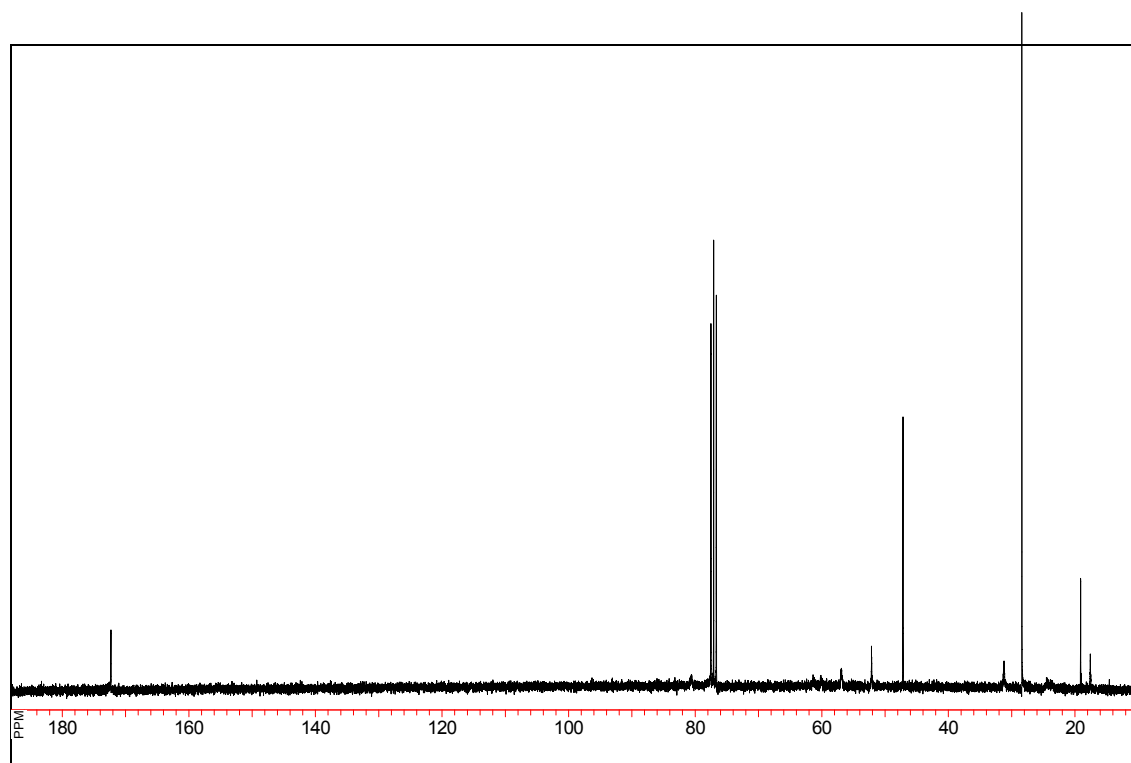


$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**(2*S*)-2-((1*R*)-1-Methoxycarbonyl-2-methyl-propylcarbamoyl)-pyrrolidin-1-carbonsäure-tert-butylester (67d)**

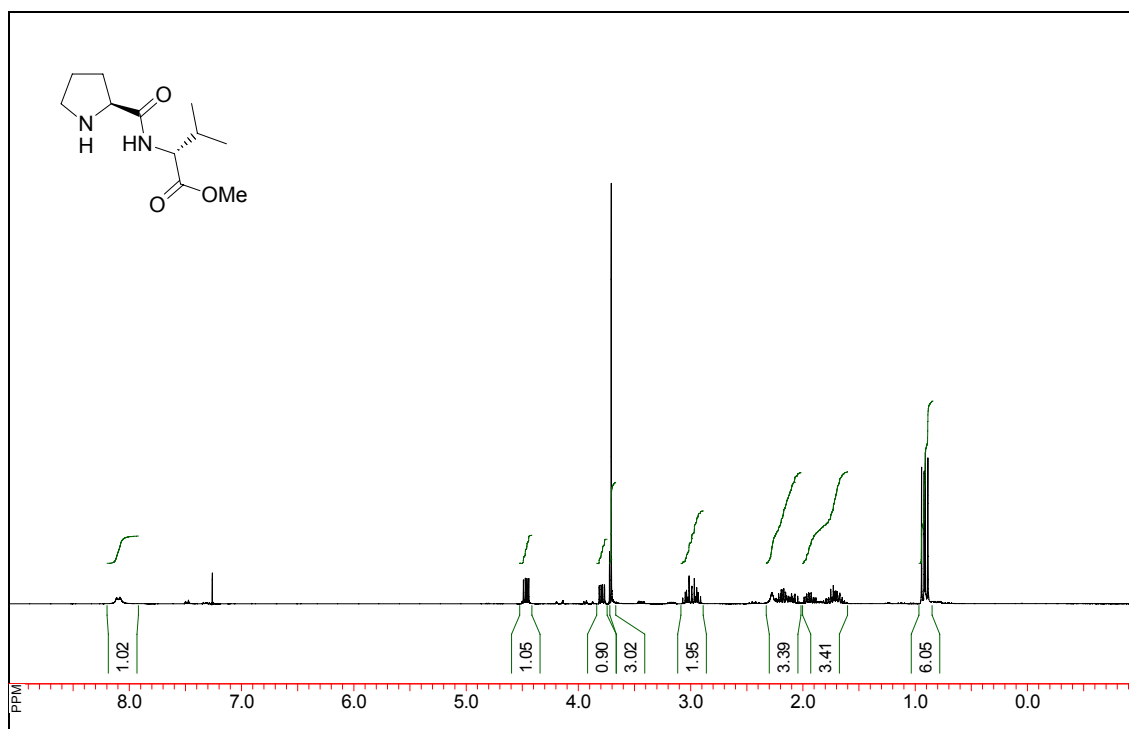


$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

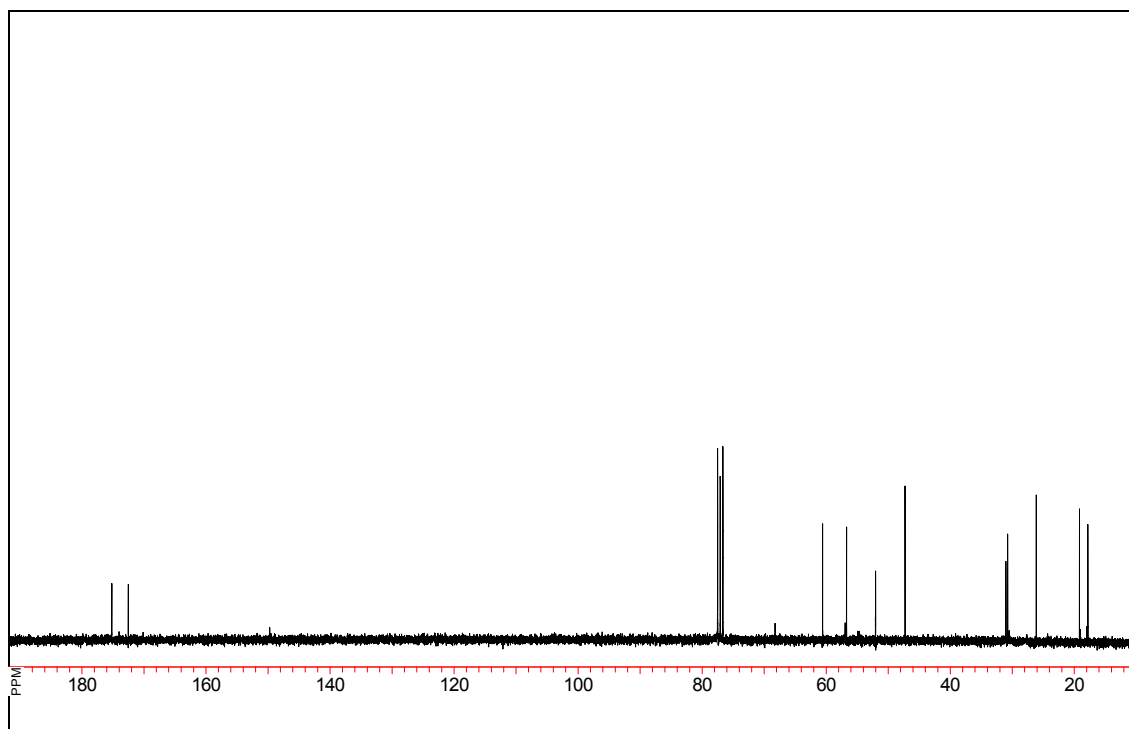


$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

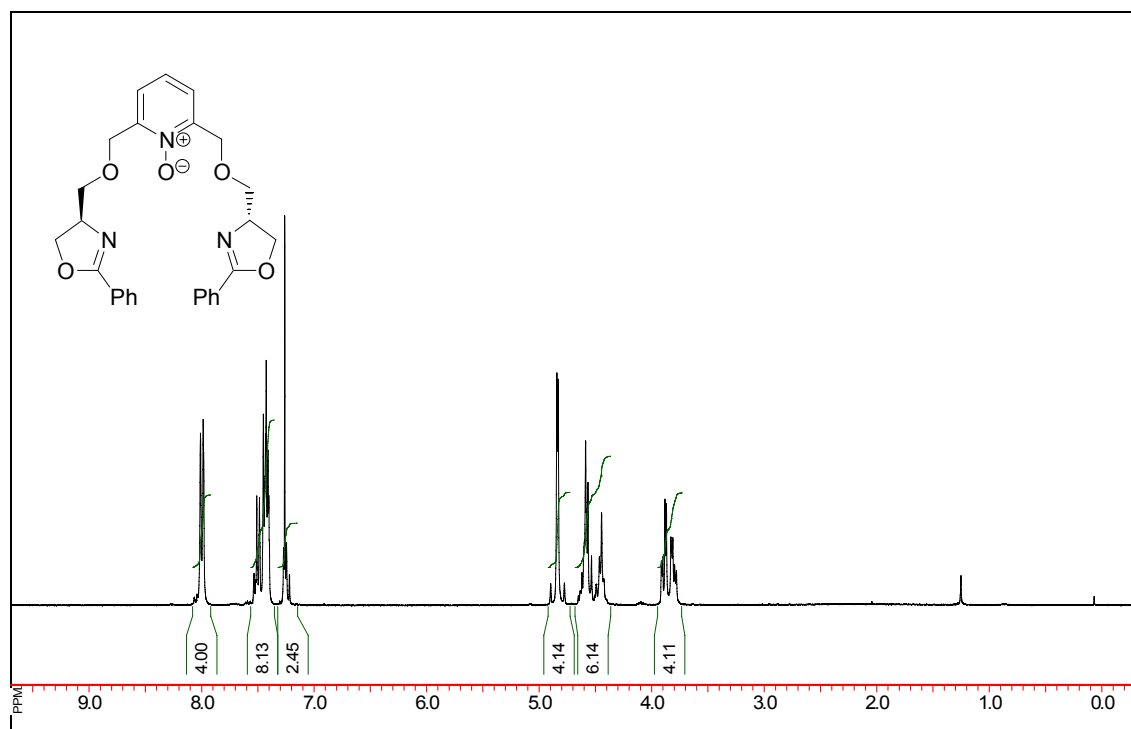
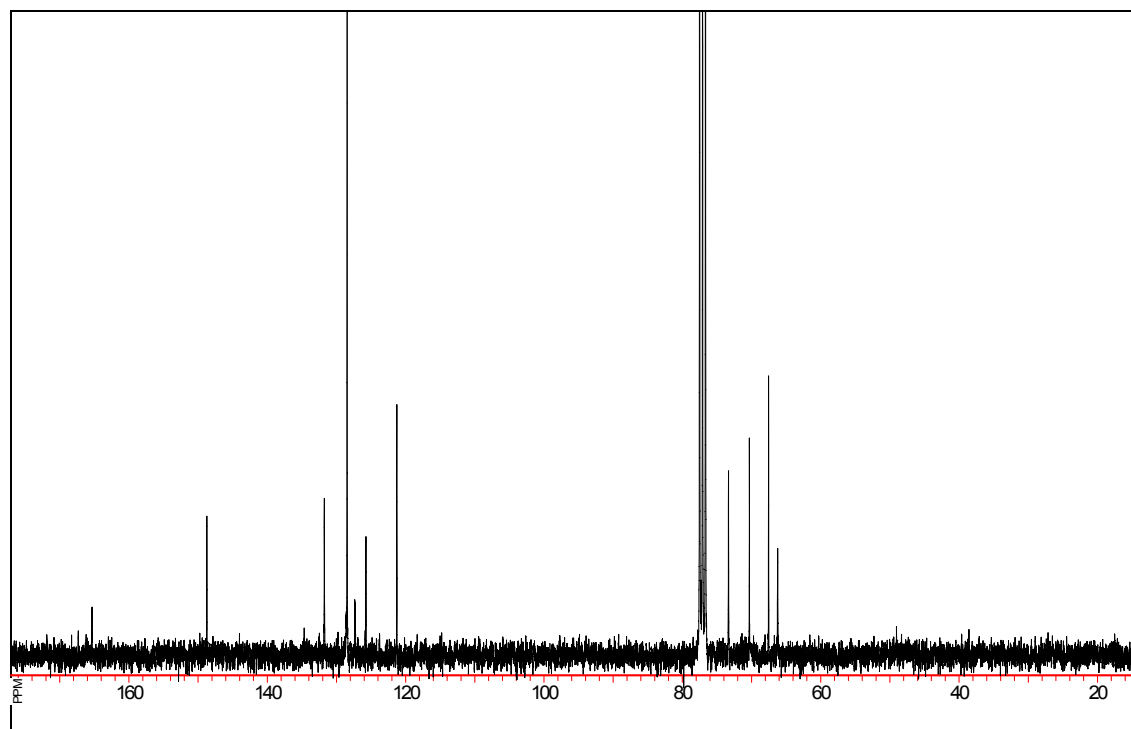
**3-Methyl-(2*R*)-2-[(pyrrolidin-(2*S*)-2-carbonyl)-amino]-buttersäure-methylester  
(68d)**

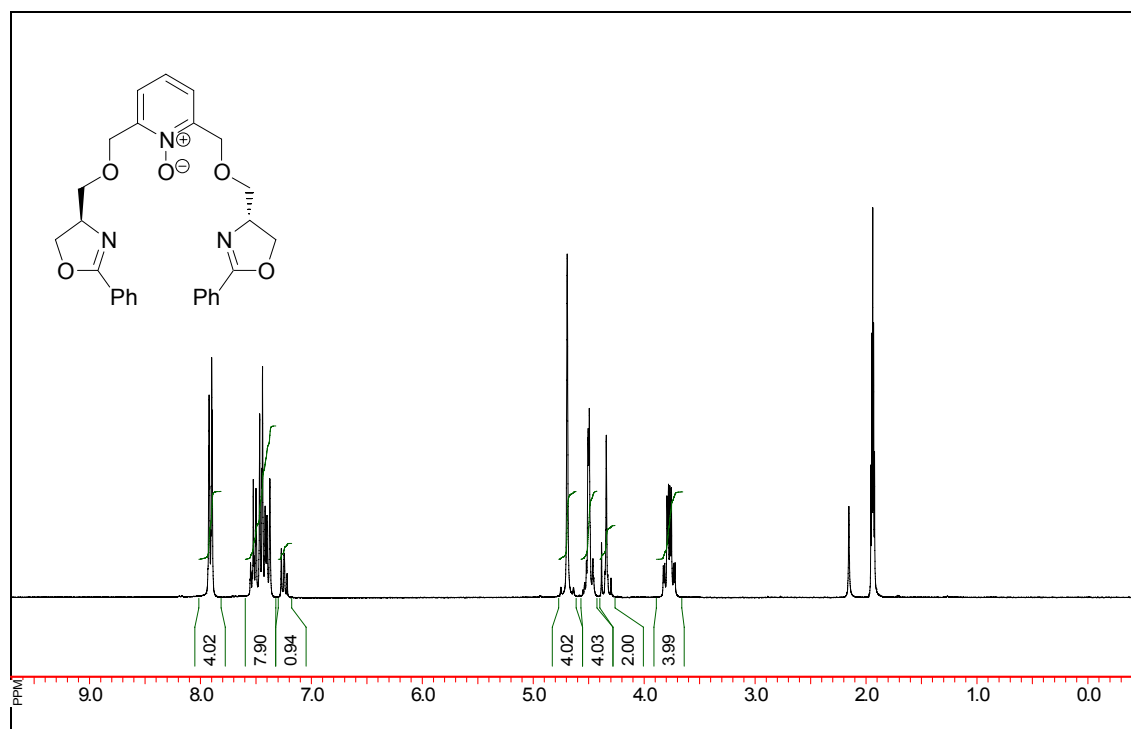
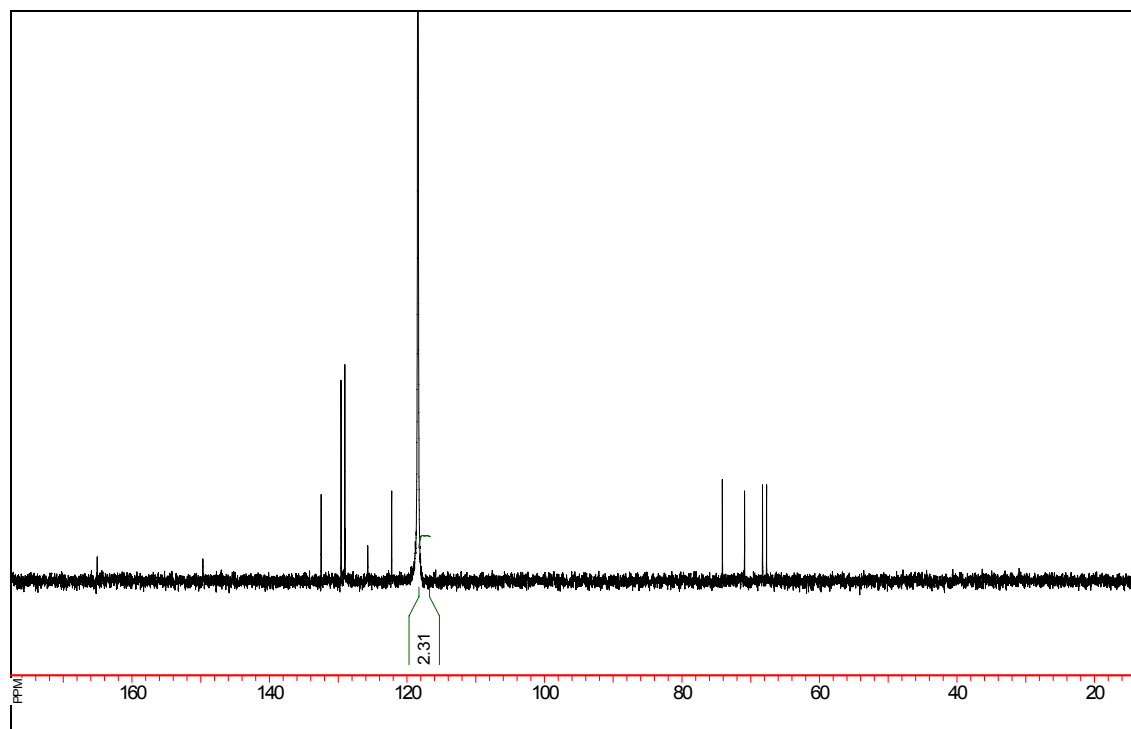


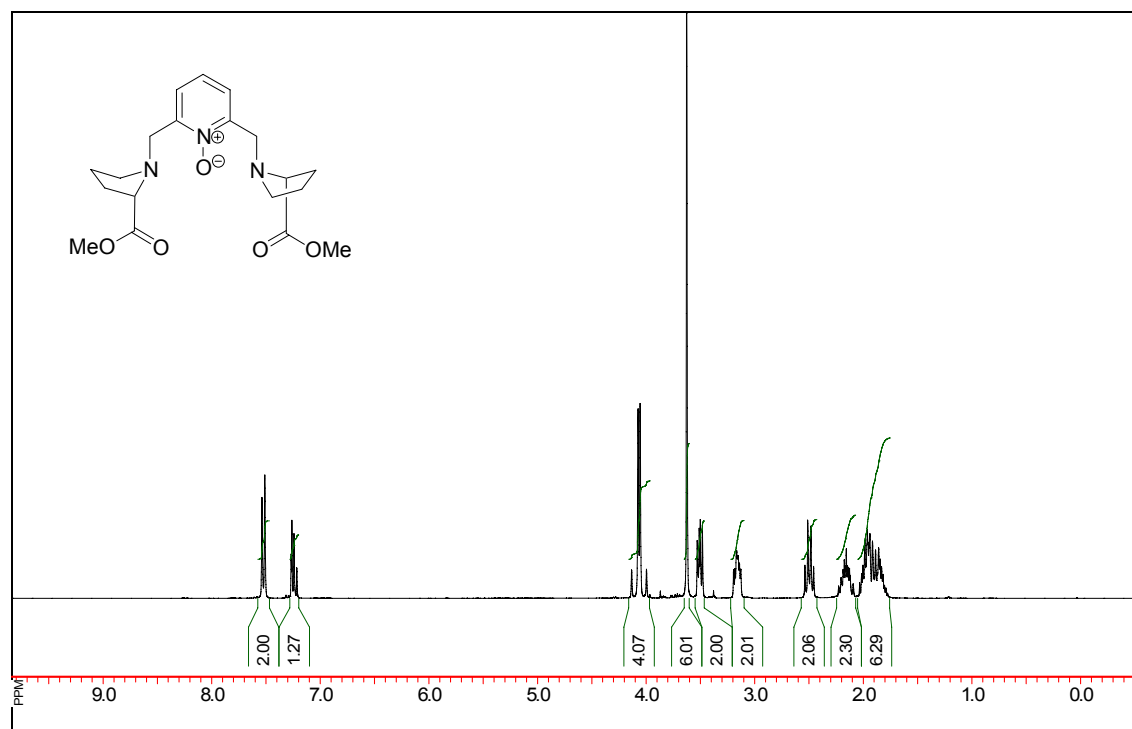
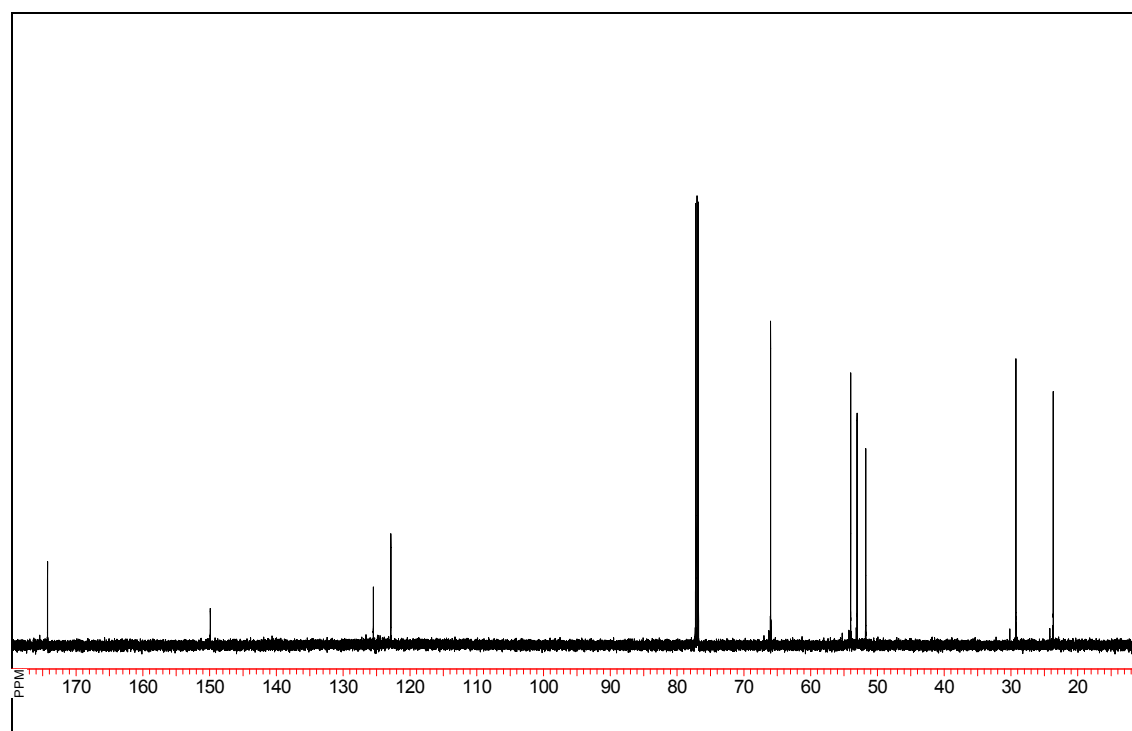
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



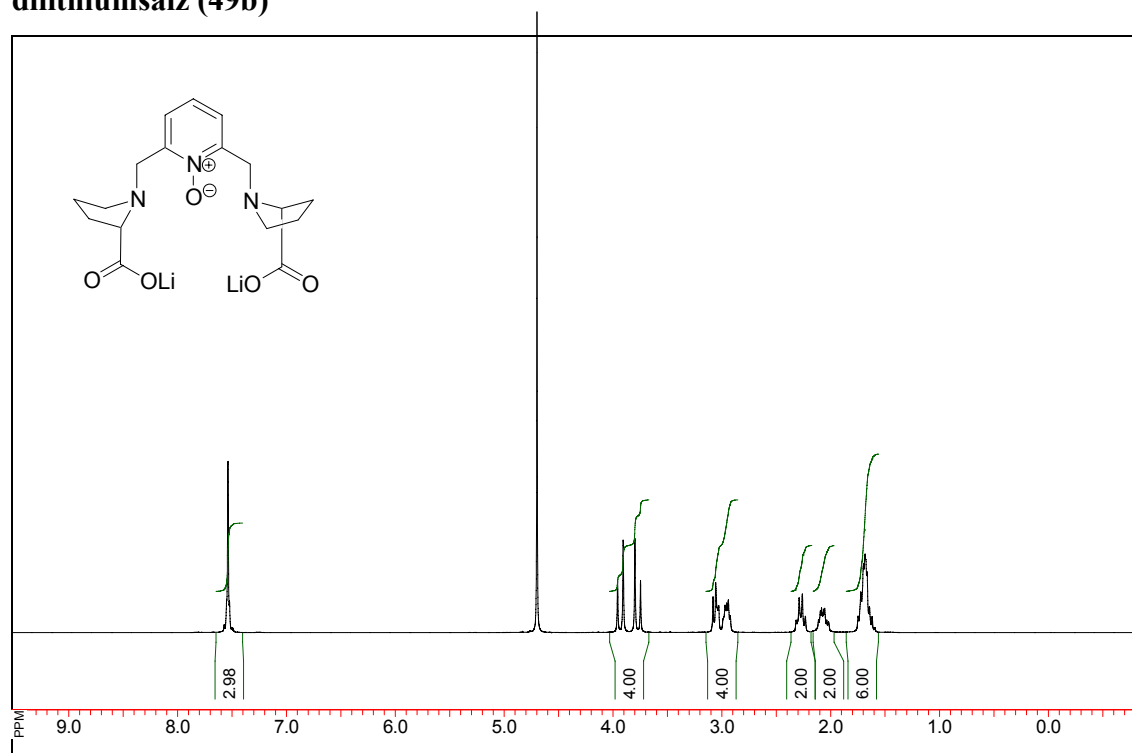
$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**2,6-Bis-(2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol-(*R*)-4-ylmethoxymethyl)-pyridin-1-oxid (47)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

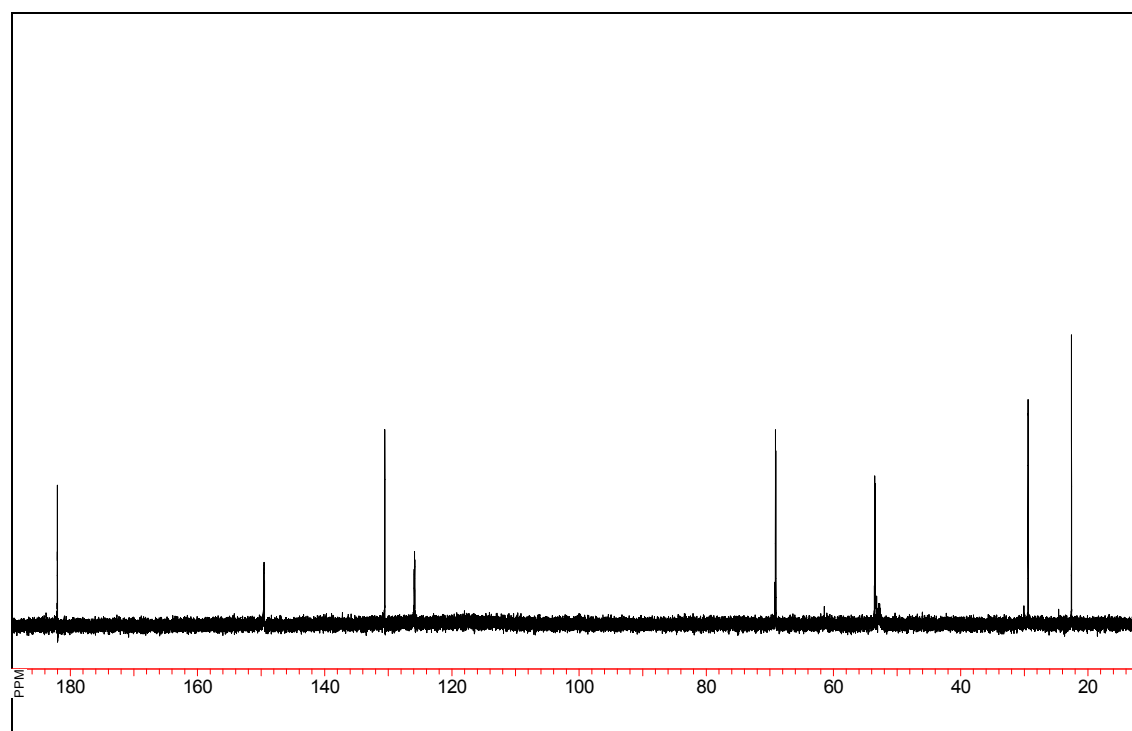
**2,6-Bis-(2-phenyl-4,5-dihydro-oxazol-(*R*)-4-ylmethoxymethyl)-pyridin-1-oxid (47)****<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN)****<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN)**

**2,6-Bis-[(2*S*)-2-methyloxycarbonyltetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid  
(49a)** **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

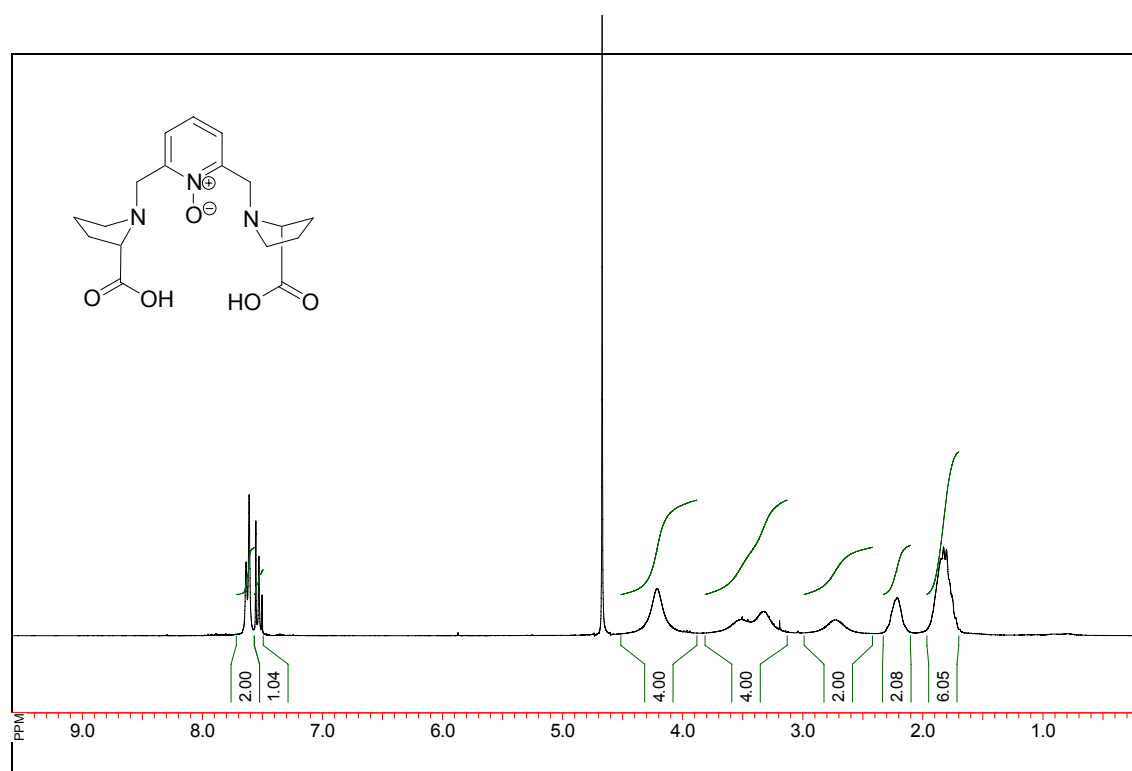
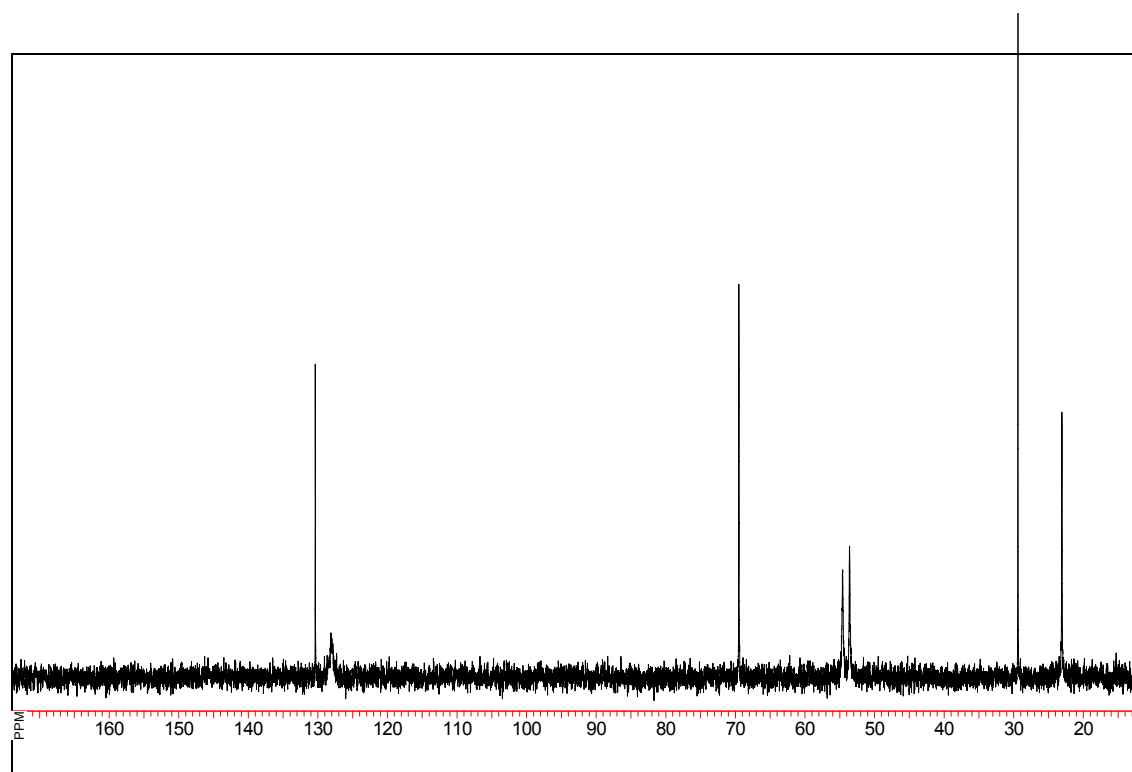
**2,6-Bis-[(2*S*)-2-carboxytetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid-dilithiumsalz (49b)**



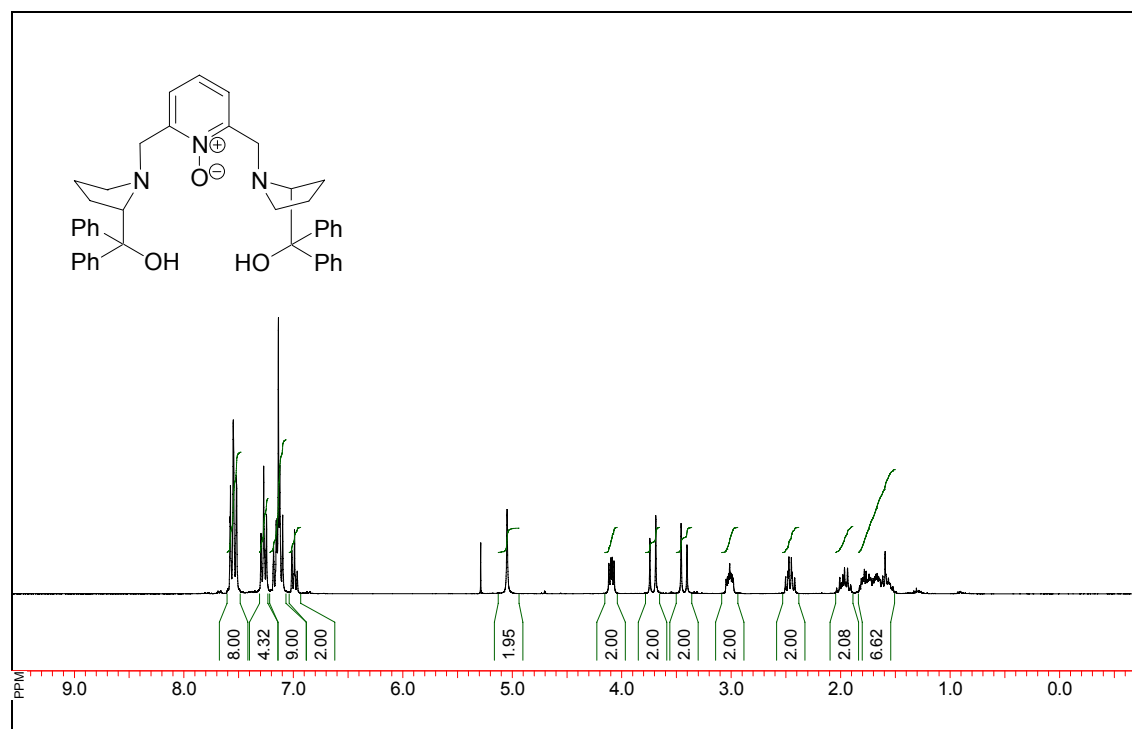
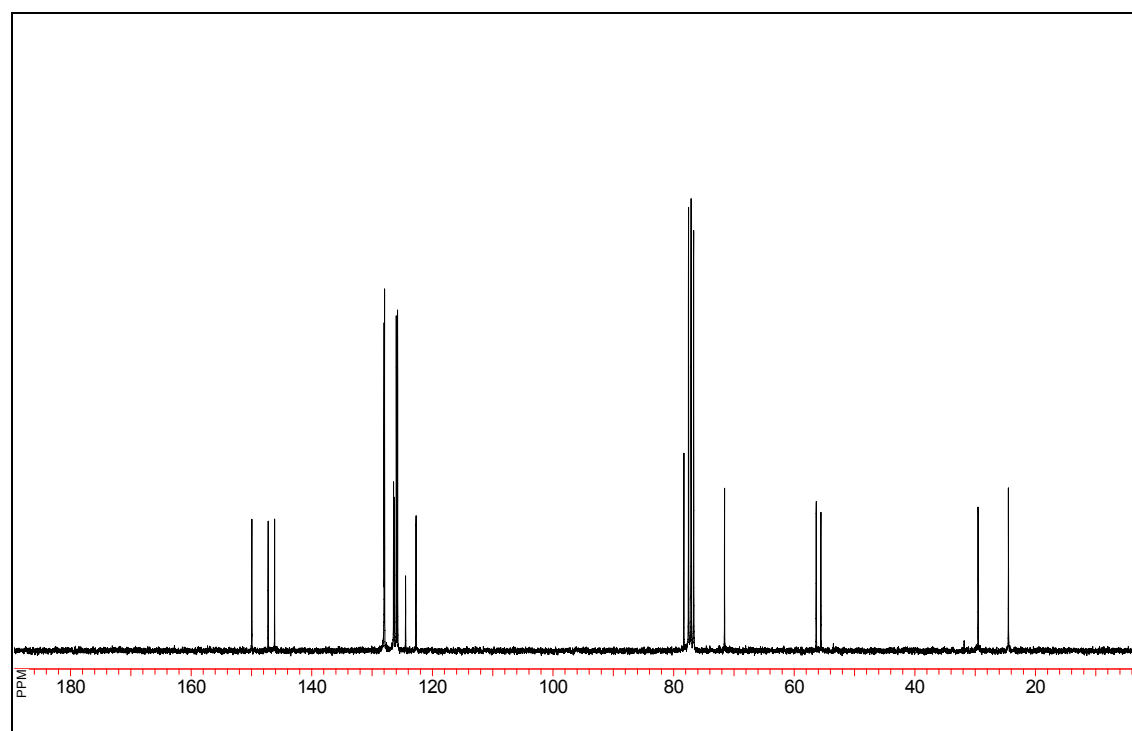
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )



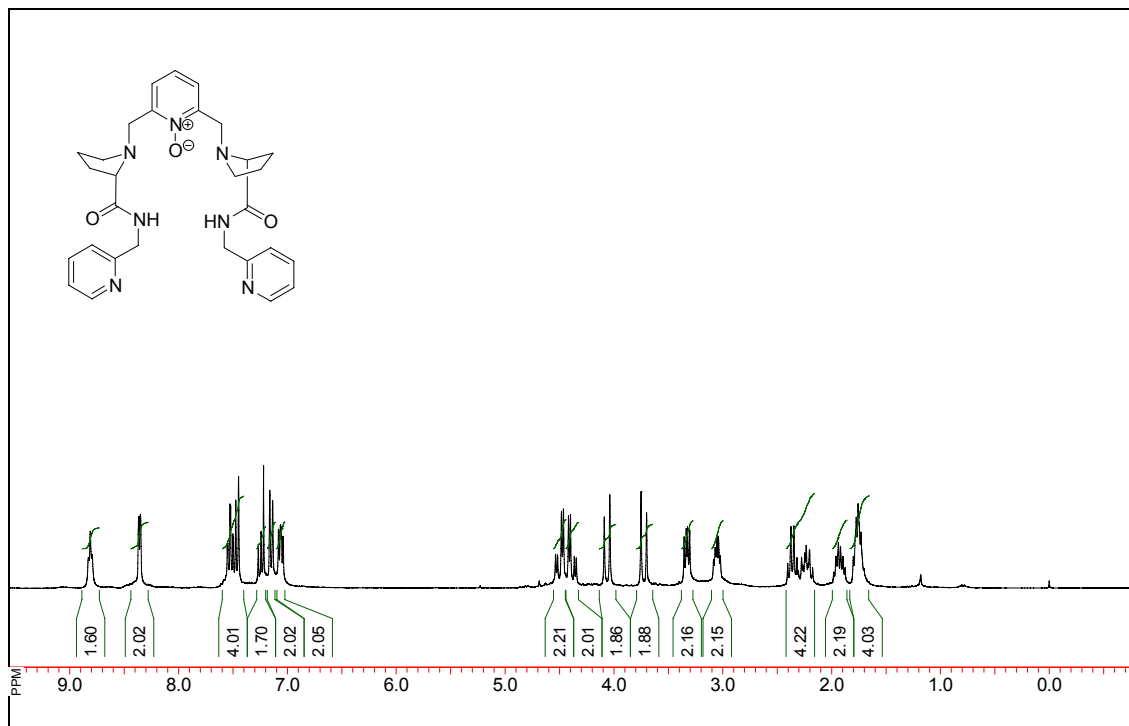
$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )

**2,6-Bis-[(2*S*)-2-carboxytetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (49c)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )**

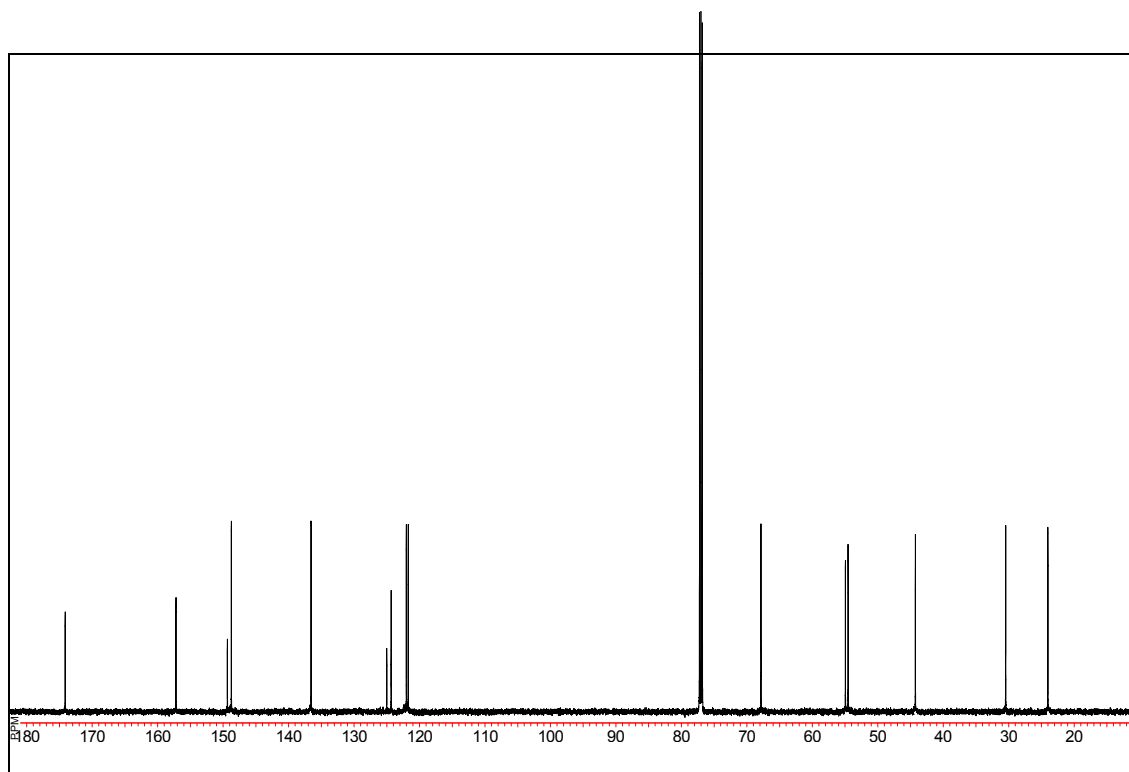


**2,6-Bis-[(2*S*)-2-hydroxy(diphenyl)methyltetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (48)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(2-pyridylmethylcarbamoyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (52)**

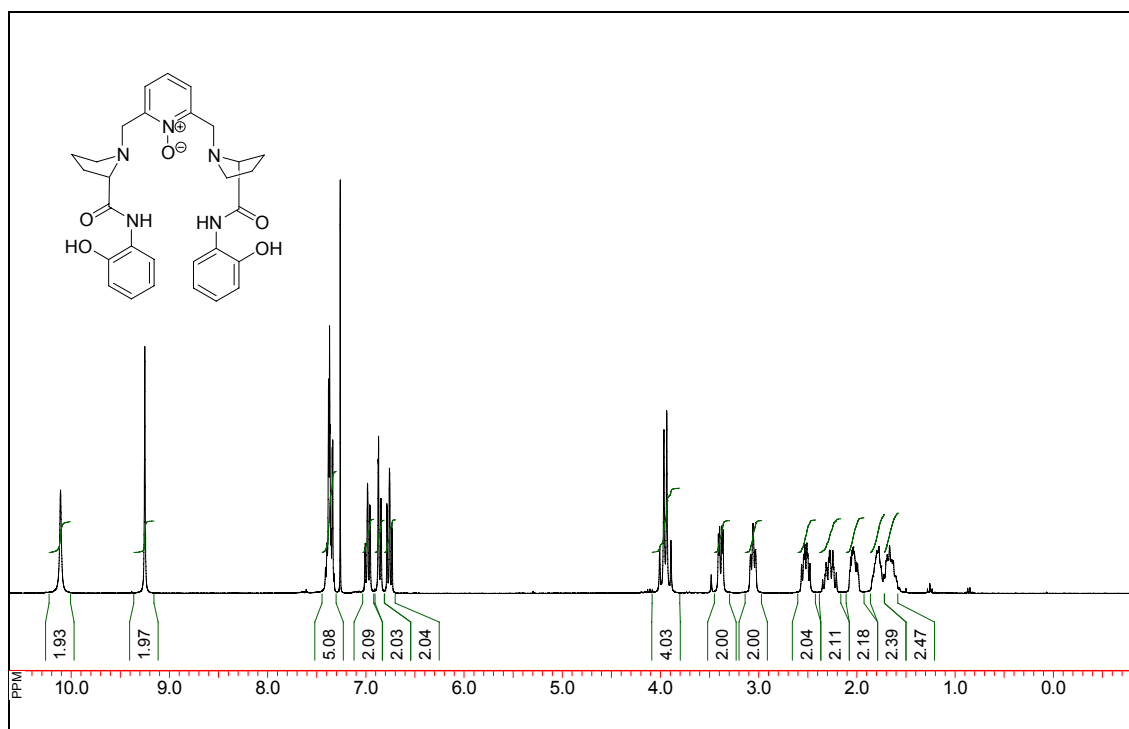


**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

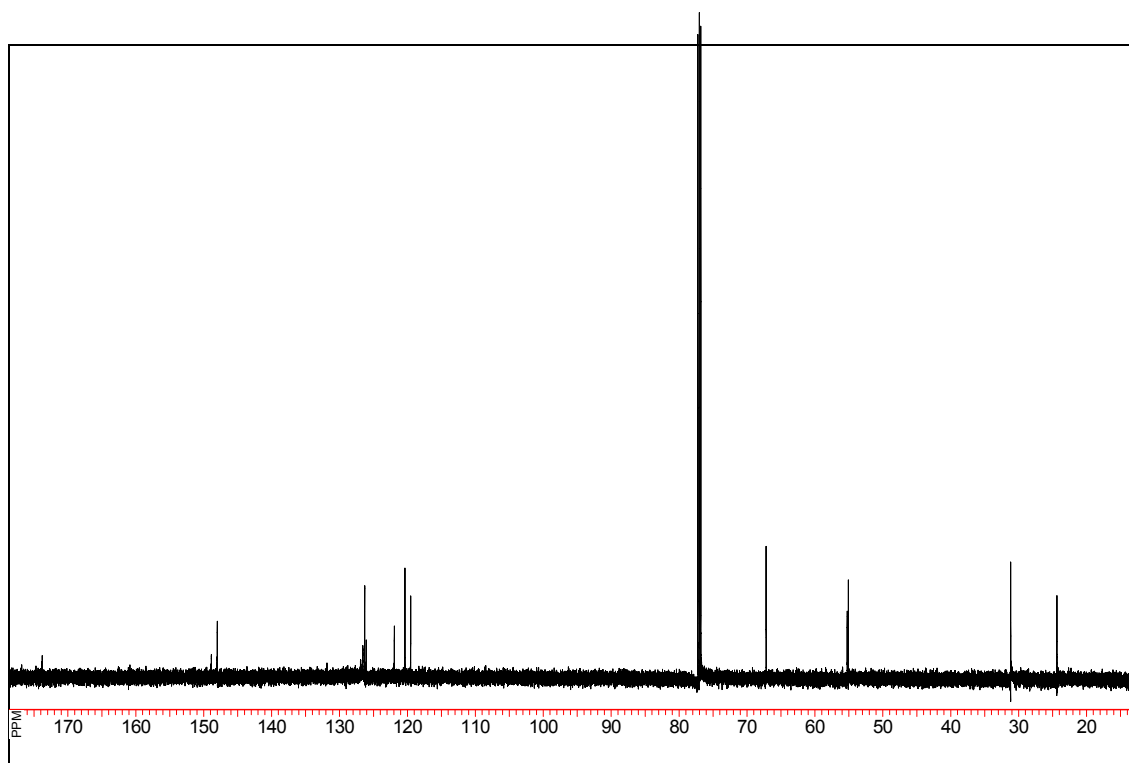


**<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

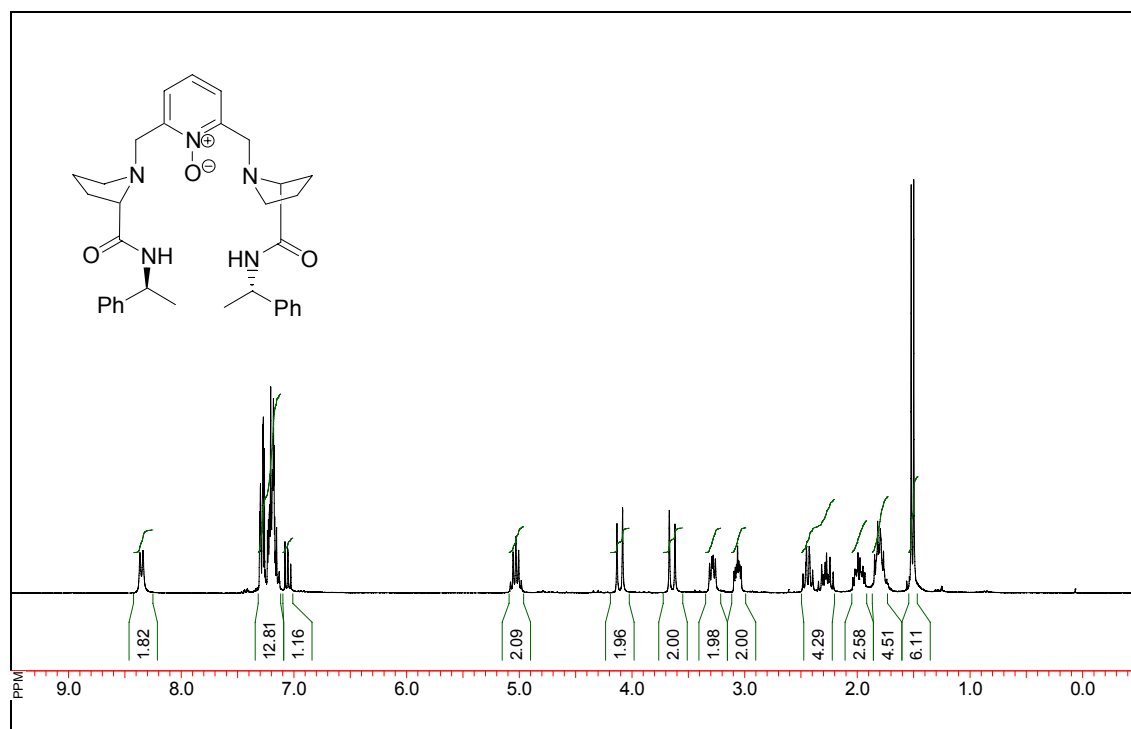
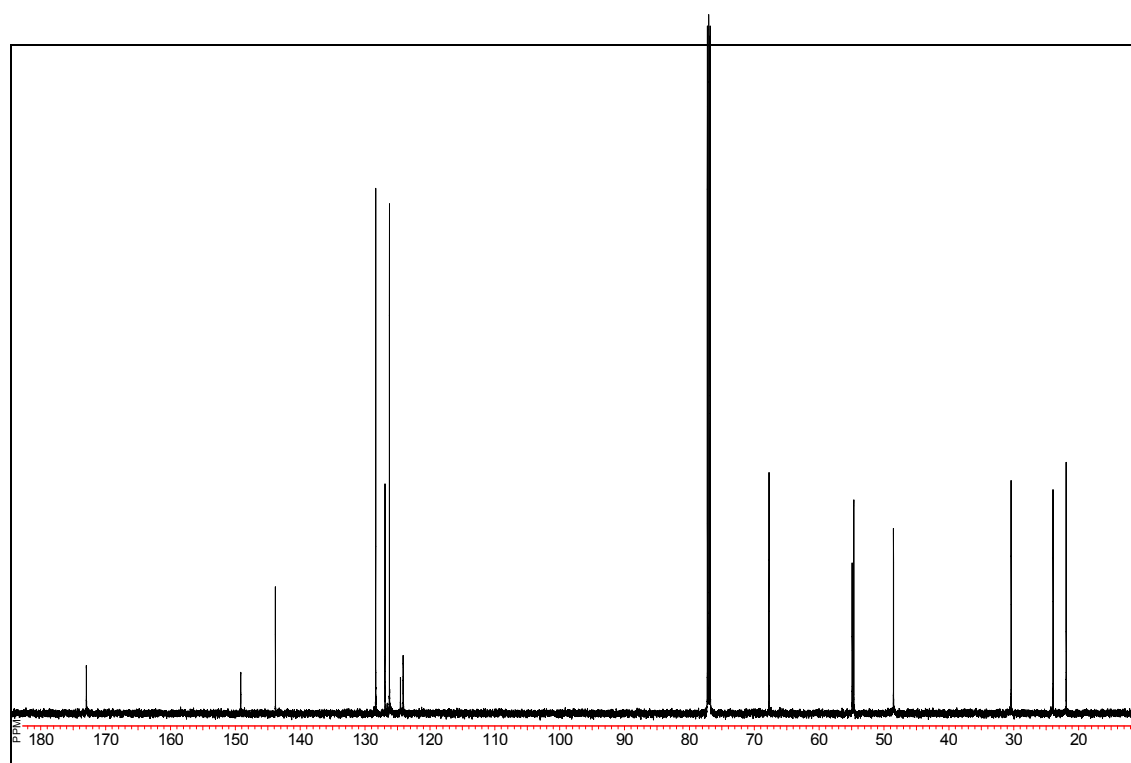
**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(2-hydroxyphenylcarbamoyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (51)**



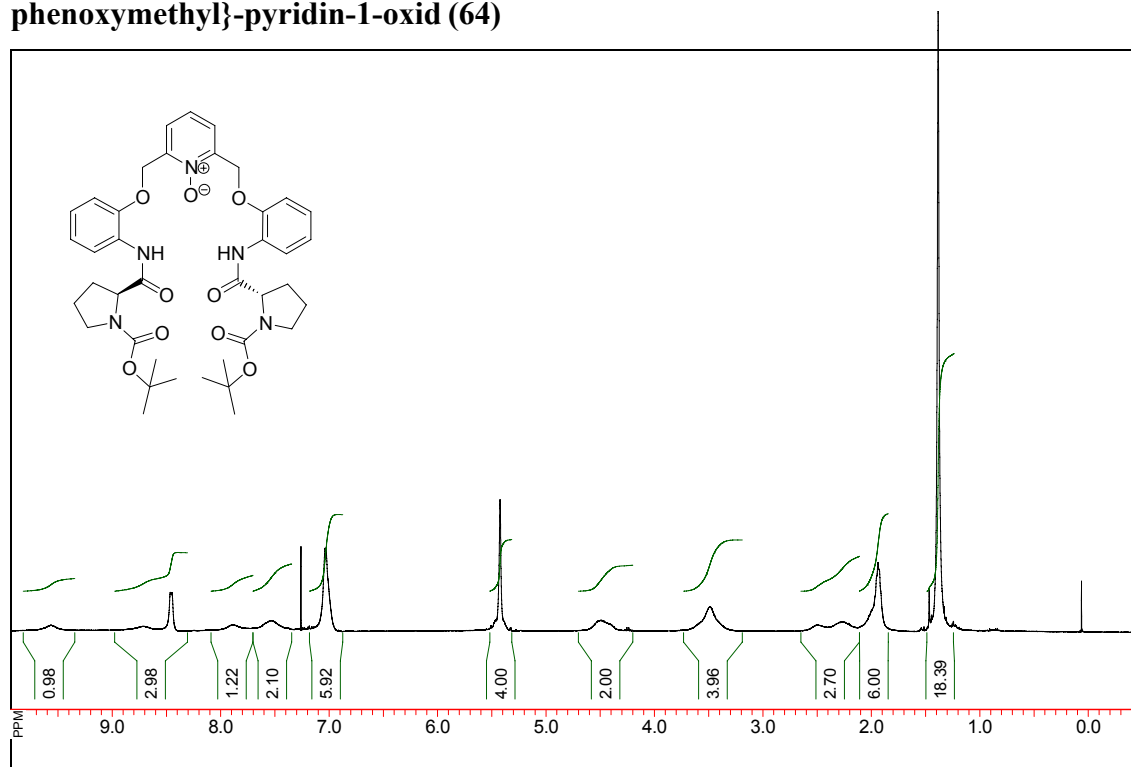
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



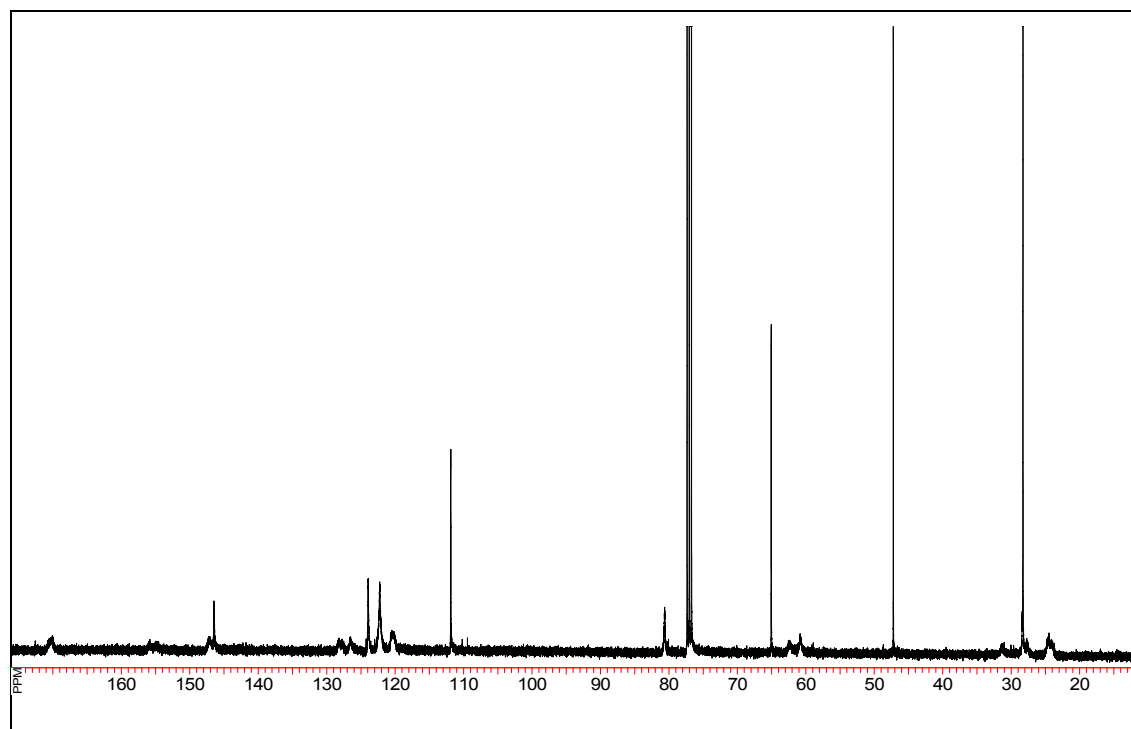
$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**2,6-Bis-[(2*S*)-2-((1*S*)-1-phenylethylcarbamoyl)-tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (50)** **$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**

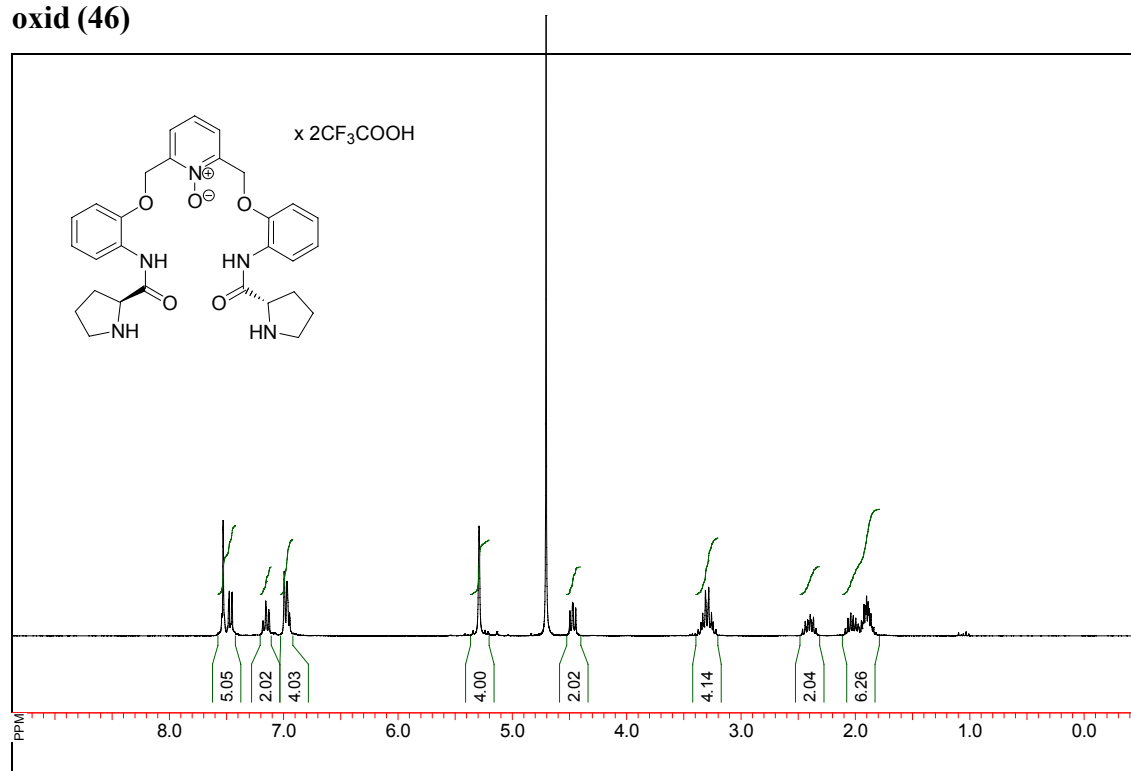
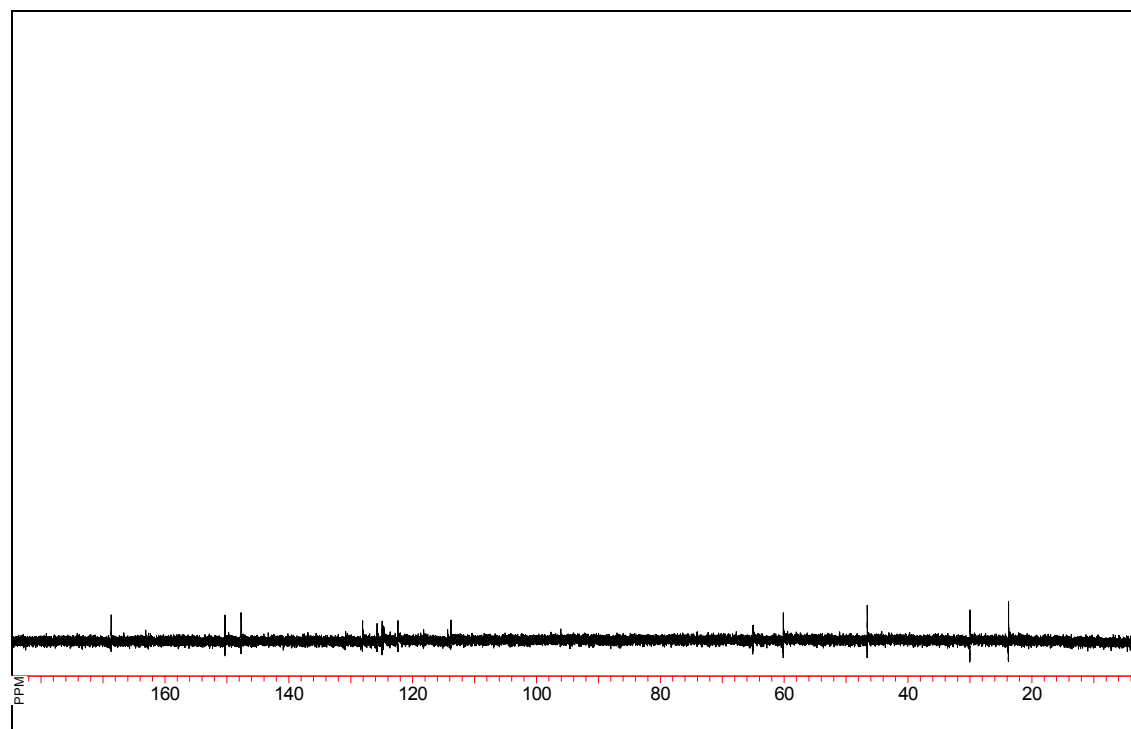
**2,6-Bis-{2-[1-(*tert*-butyloxycarbonyl)tetrahydro-1*H*-(2*S*)-2-pyrrolylcarboxamido]-phenoxyethyl}-pyridin-1-oxid (64)**



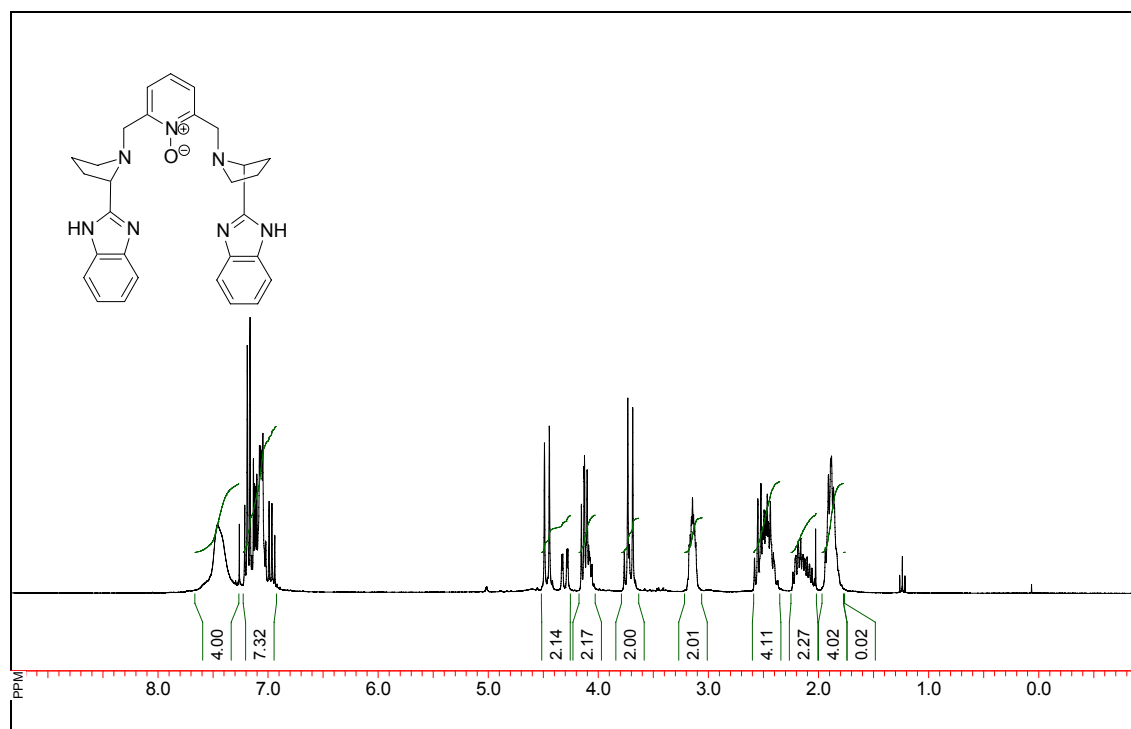
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



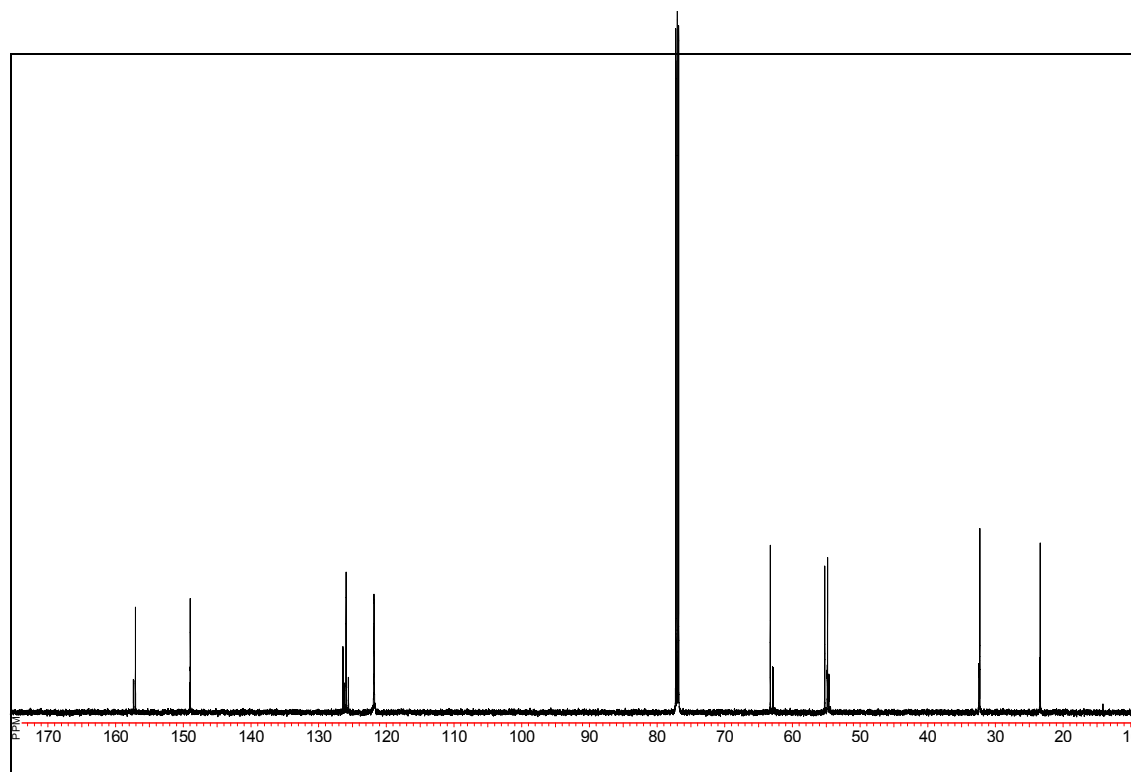
$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**2,6-Bis-(2-tetrahydro-1*H*-(2*S*)-2-pyrrolylcarboxamidophenoxyethyl)-pyridin-1-oxid (46)** **$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )** **$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )**

**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (55a)**

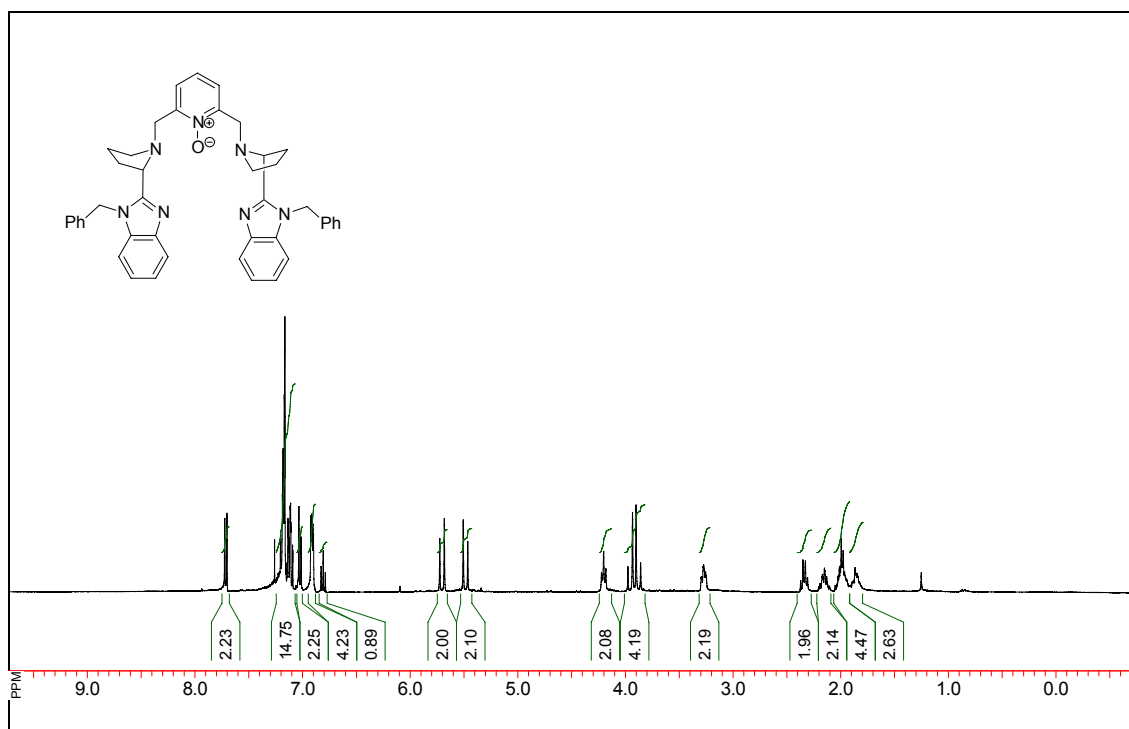


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

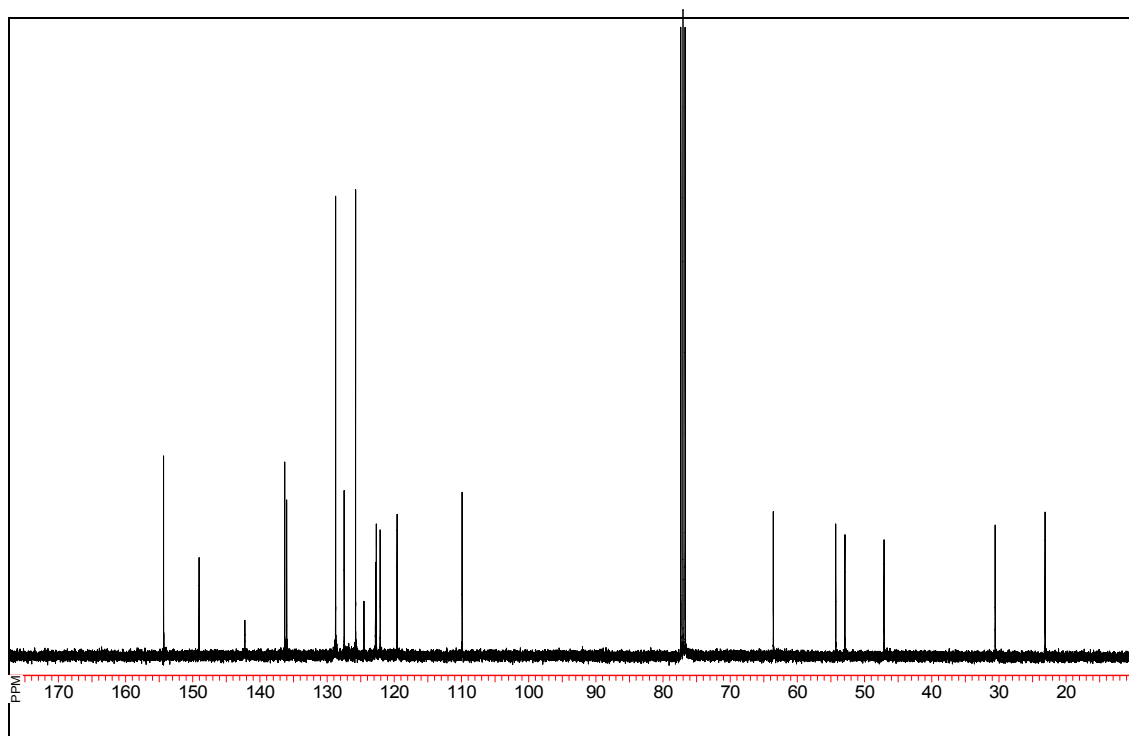


$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(1-benzyl-1*H*-benzo[*d*]imidazol-2-yl)-tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (55b)**



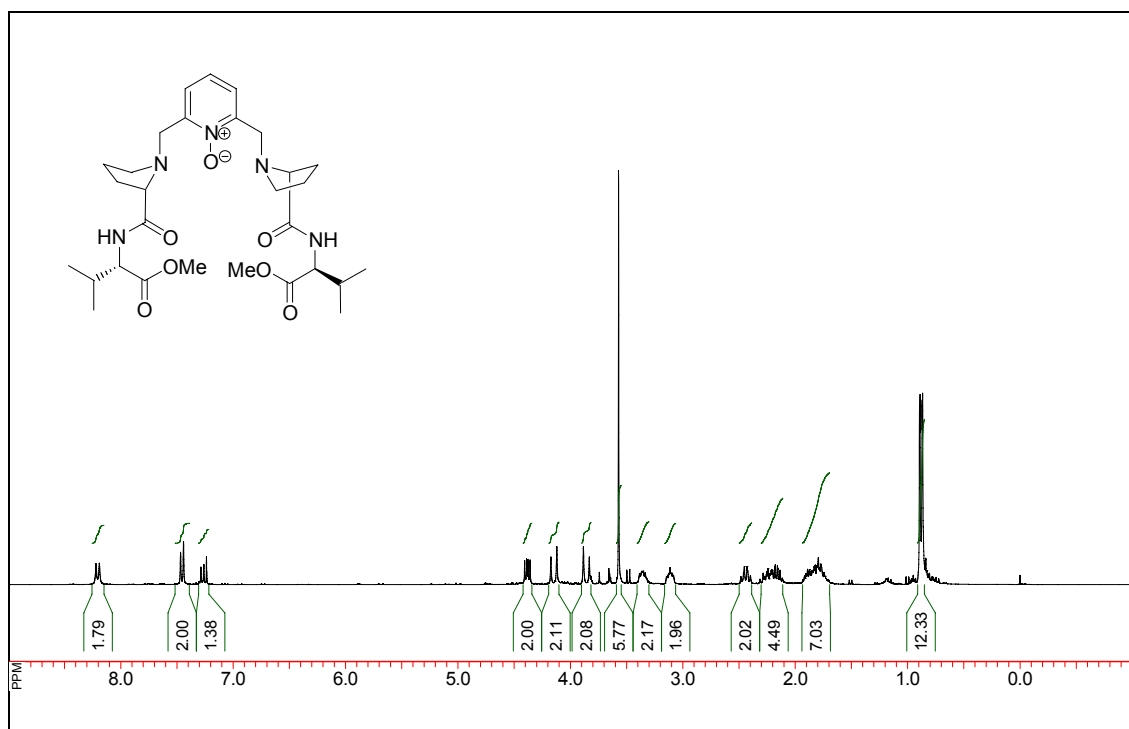
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



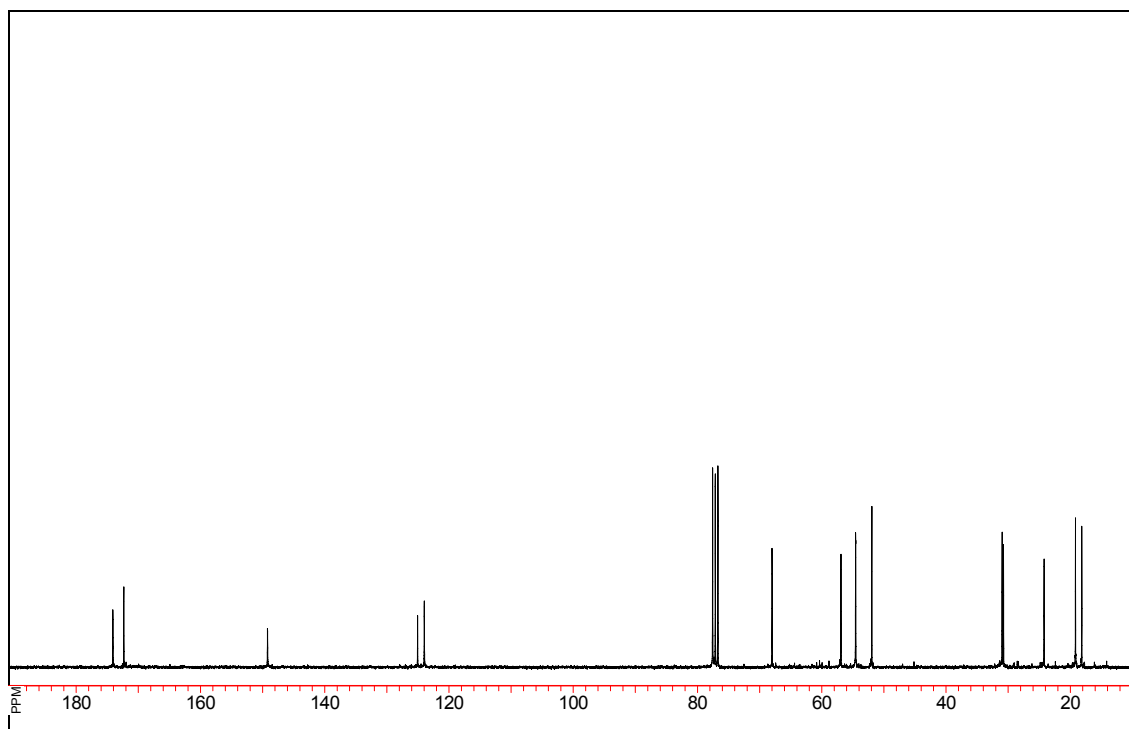
$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(2-methyl-(1*S*)-1-methyloxycarbonylpropylcarbamoyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (54a)**

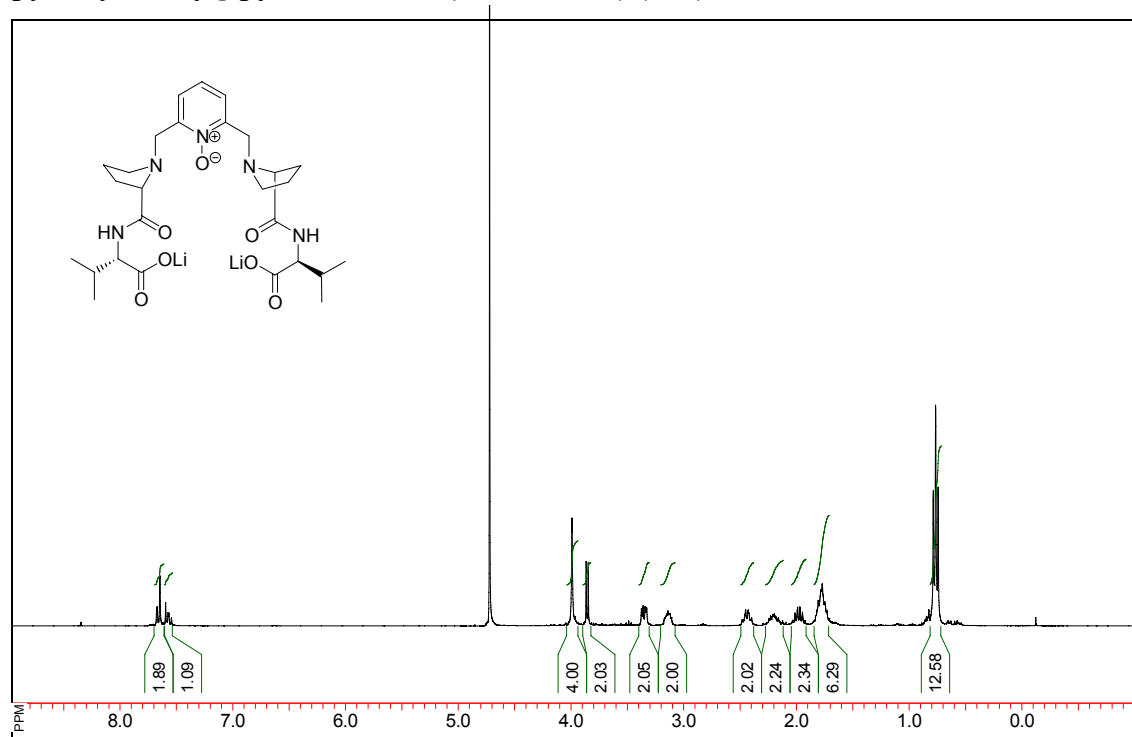


$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

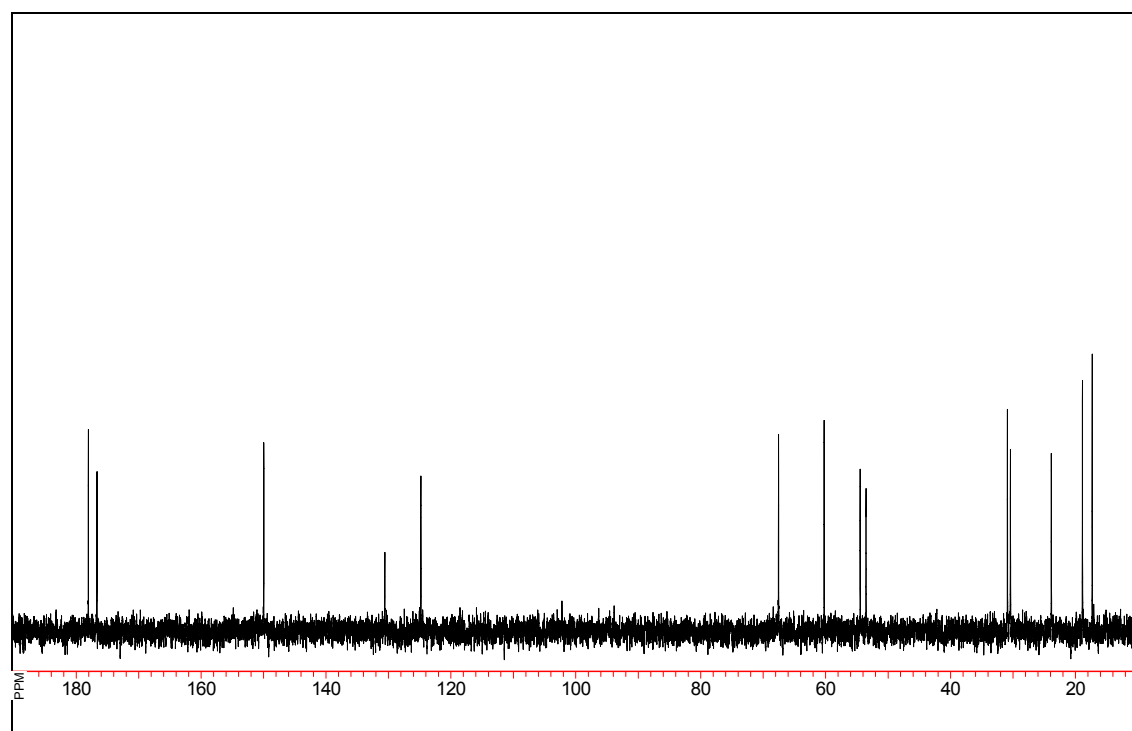


$^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

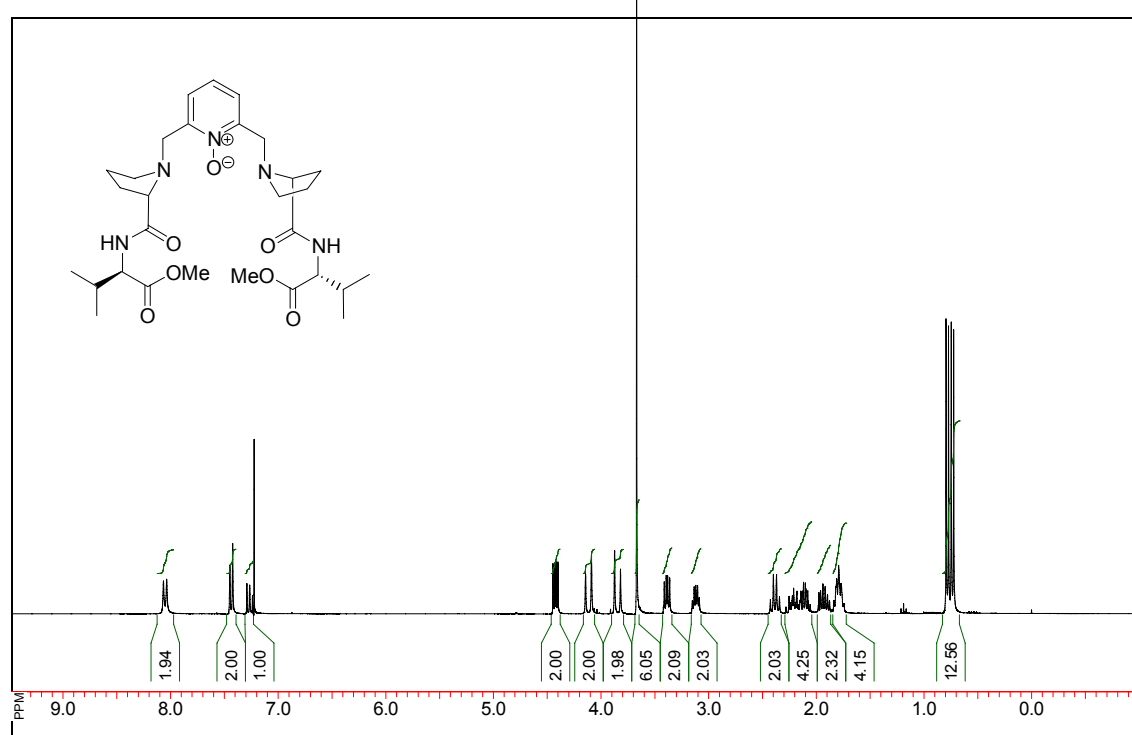
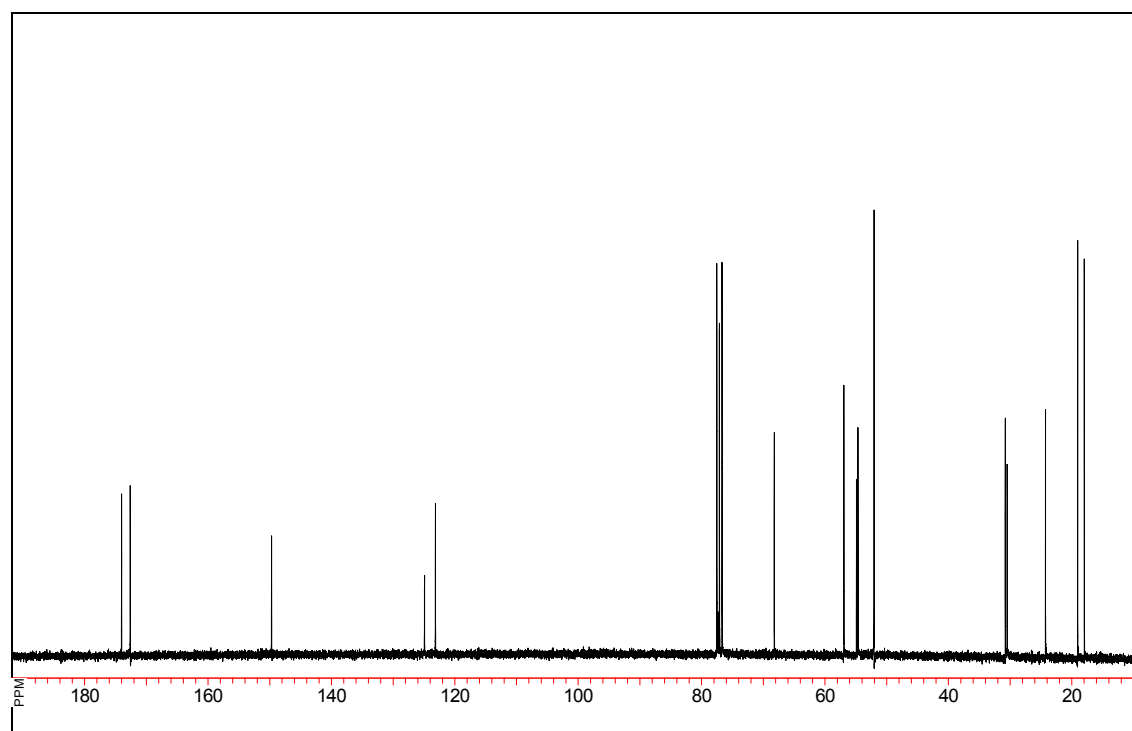
**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(1-carboxy-(2*S*)-2-methylpropylcarbamoyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (Lithiumsalz) (54b)**



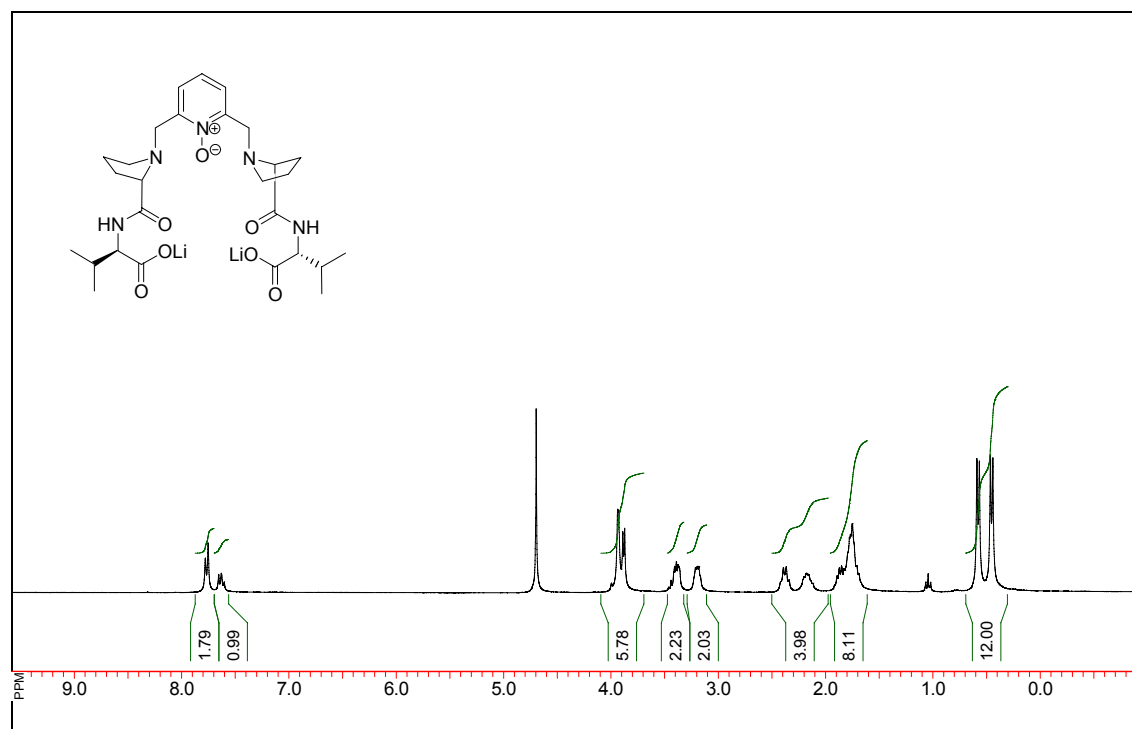
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O)**



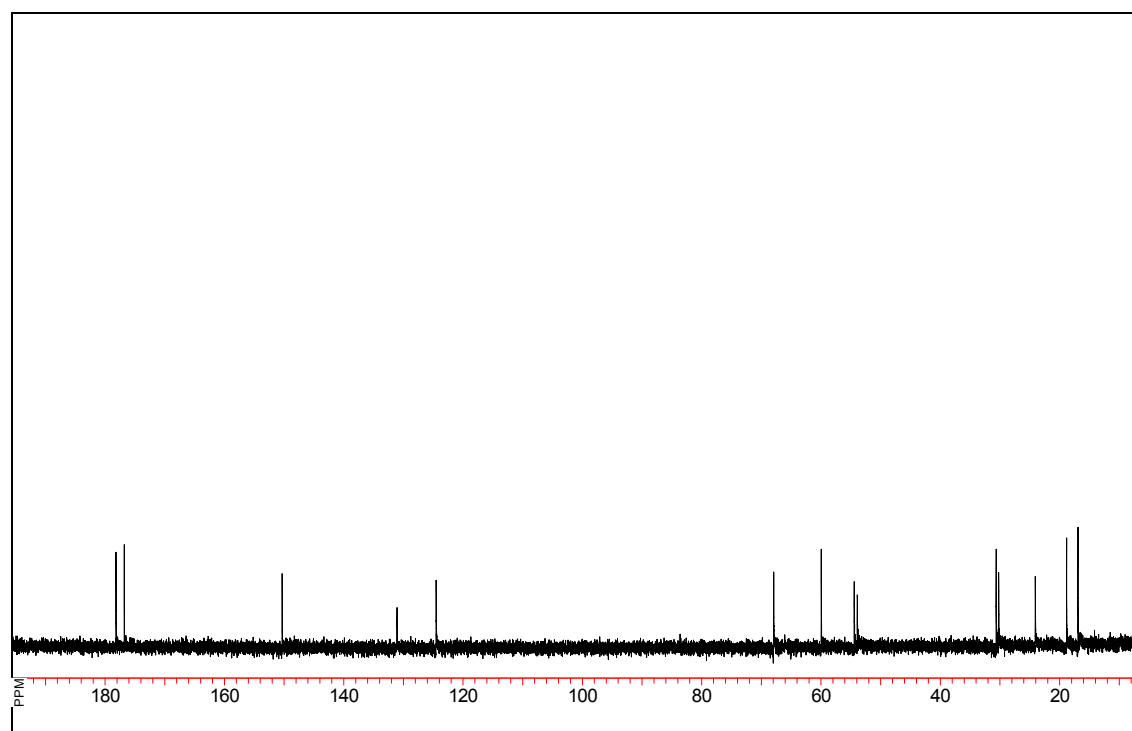
**<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O)**

**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(2-methyl-(1*R*)-1-methyloxycarbonylpropylcarbamoyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (53a)****<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)****<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

**2,6-Bis-[(2*S*)-2-(1-carboxy-(2*R*)-2-methylpropylcarbamoyl)tetrahydro-1*H*-1-pyrrolylmethyl]-pyridin-1-oxid (Lithiumsalz) (53b)**



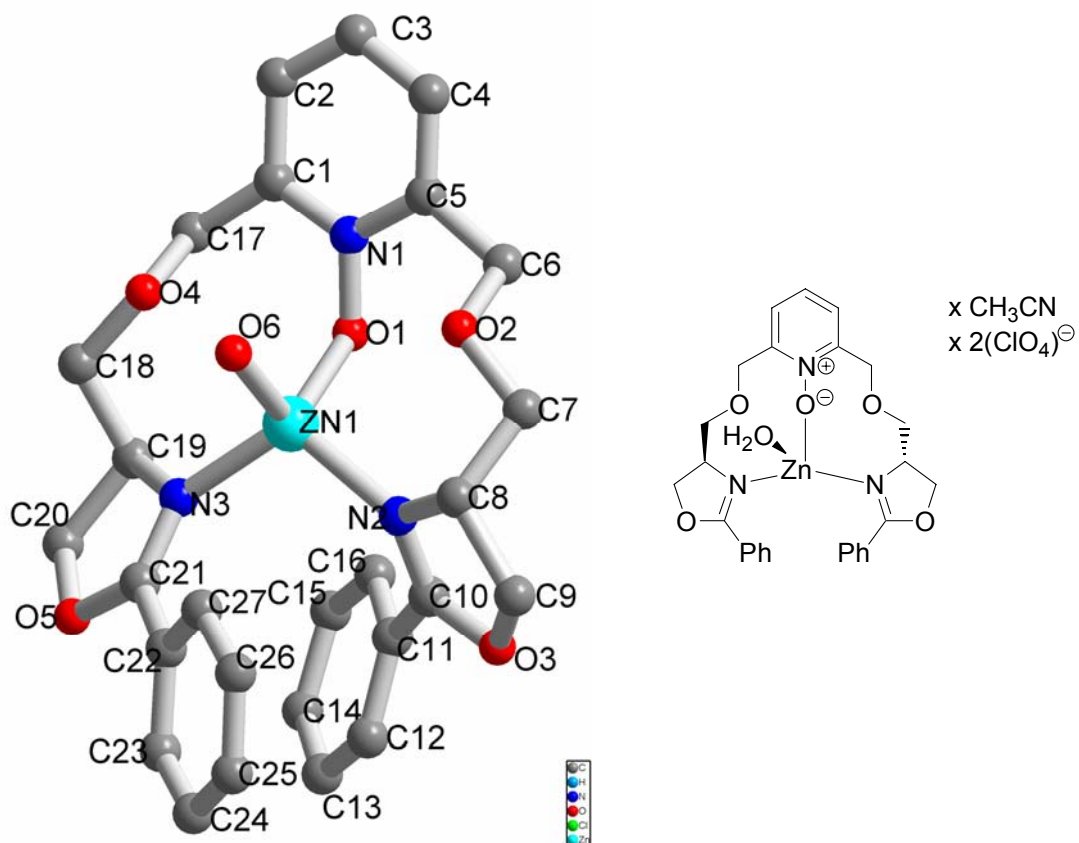
**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O)**



**<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, D<sub>2</sub>O)**

## I. Röntgenographische Daten

### I.1 Röntgenstrukturanalyse von 47-Zn



**Tabelle I - 1:** Kristallstrukturdaten für **47-Zn**.

Crystal Data	
Empirical formula	$C_{27}H_{27}N_3O_6Zn, C_2H_3N, 2(ClO_4)$
Formula weight	794.86
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.15 mm
Crystal description	rod
Crystal colour	colourless
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	$a = 10.7124(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

	$b = 12.7984(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 24.563(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3367.6(4) \text{ \AA}^3$	
Z, Calculated density	4, $1.568 \text{ Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	$0.962 \text{ mm}^{-1}$	
$F(000)$	1632	

### Data Collection

Measurement device type	STOE-IPDS diffractometer
Measurement method	rotation
Temperature	$123(1) \text{ K}$
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$
Monochromator	graphite
Theta range for data collection	$2.30$ to $25.85^\circ$
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-30 \leq l \leq 29$
Reflections collected / unique	33726 / 6447 [ $R(\text{int}) = 0.0367$ ]
Reflections greater $I > 2\sigma(I)$	5848
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.8654 and 0.6919

### Refinement

Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Hydrogen treatment	
Data / restraints / parameters	6447 / 0 / 451
Goodness-of-fit on $F^2$	0.989
Final R indices $[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0377$ , $wR2 = 0.0976$
R indices (all data)	$R1 = 0.0425$ , $wR2 = 0.1001$
Absolute structure parameter	$-0.007(10)$
Largest diff. peak and hole	$1.429$ and $-0.663 \text{ e. \AA}^{-3}$

**Tabelle I - 2:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **47-Zn**. Äquivalente isotrope U als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	X	Y	Z	U(eq)
Zn(1)	5767(1)	9204(1)	3576(1)	23(1)
O(1)	7062(2)	8172(2)	3755(1)	28(1)
O(2)	8218(2)	10120(2)	3467(1)	30(1)
O(3)	5982(3)	11531(2)	4769(1)	35(1)
O(4)	5375(2)	7216(2)	2998(1)	33(1)
O(5)	2042(2)	8420(2)	3927(1)	33(1)
O(6)	5824(3)	9606(2)	2793(1)	38(1)
N(1)	7845(3)	7858(2)	3357(1)	27(1)
N(2)	6078(3)	10426(2)	4066(1)	25(1)
N(3)	4053(3)	8618(2)	3698(1)	25(1)
C(1)	7553(3)	6982(2)	3072(1)	29(1)
C(2)	8412(4)	6604(3)	2693(2)	35(1)
C(3)	9543(4)	7103(3)	2621(2)	37(1)
C(4)	9787(4)	8005(3)	2910(2)	33(1)
C(5)	8933(3)	8389(3)	3276(1)	31(1)
C(6)	9140(3)	9361(3)	3612(1)	34(1)
C(7)	8187(3)	10988(2)	3837(1)	30(1)
C(8)	6829(3)	11328(2)	3882(1)	29(1)
C(9)	6602(4)	12136(3)	4339(2)	39(1)
C(10)	5716(3)	10597(2)	4556(1)	27(1)
C(11)	4997(3)	9868(3)	4893(1)	29(1)
C(12)	3940(4)	10221(4)	5175(1)	41(1)
C(13)	3177(4)	9520(5)	5436(2)	57(2)
C(14)	3469(5)	8459(5)	5428(2)	63(2)
C(15)	4557(5)	8095(4)	5164(2)	53(2)
C(16)	5307(4)	8810(3)	4893(1)	34(1)
C(17)	6310(4)	6488(3)	3177(2)	32(1)
C(18)	4150(4)	6946(3)	3191(2)	34(1)
C(19)	3895(3)	7455(2)	3735(1)	29(1)
C(20)	2516(4)	7346(3)	3919(2)	39(1)
C(21)	3000(3)	9053(3)	3804(1)	28(1)
C(22)	2744(3)	10187(2)	3832(1)	29(1)
C(23)	1852(4)	10562(3)	4202(2)	35(1)
C(24)	1693(4)	11623(3)	4265(2)	45(1)
C(25)	2420(4)	12322(3)	3957(2)	48(2)
C(26)	3268(4)	11961(3)	3587(2)	46(1)
C(27)	3433(3)	10885(3)	3515(2)	34(1)
N(4)	7080(4)	10241(4)	7153(2)	60(2)

C(28)	5528(5)	10214(4)	6340(2)	59(2)
C(29)	6397(4)	10226(3)	6800(2)	45(1)
Cl(1)	9041(1)	10032(1)	5396(1)	33(1)
O(7)	10161(4)	9446(3)	5431(2)	80(2)
O(8)	9291(4)	11068(2)	5214(1)	56(1)
O(9)	8430(5)	10032(3)	5916(2)	83(2)
O(10)	8236(4)	9514(3)	5021(2)	70(1)
Cl(2)	2827(1)	8666(1)	2069(1)	42(1)
O(11)	4168(3)	8502(2)	2041(1)	50(1)
O(12)	2450(4)	9230(4)	1602(1)	76(1)
O(13)	2219(3)	7658(2)	2114(1)	56(1)
O(14)	2586(3)	9246(2)	2552(1)	43(1)

Tabelle I -3: Bindungslängen von **47-Zn** [Å].

Atome			Abstand		
Atome			Abstand		
C1	C2	1.3955(1)	C18	H18B	0.9900
C1	C17	1.4961(1)	C18	C19	1.5110(1)
C1	N1	1.3586(1)	C18	O4	1.4372(1)
C2	H2A	0.9500(1)	C19	H19	10.000
C2	C3	1.3813(1)	C19	C20	1.5516(1)
C3	H3A	0.9500	C19	N3	1.5016(1)
C3	C4	1.3804(1)	C20	H20A	0.9900
C4	H4A	0.9500	C20	H20B	0.9900(1)
C4	C5	1.3742(1)	C20	O5	1.4657(1)
C5	C6	1.5087(1)	C21	C22	1.4796(1)
C5	N1	1.3638(1)	C21	N3	1.2852(1)
C6	H6A	0.9900(1)	C21	O5	1.3416(1)
C6	H6B	0.9900(1)	C22	C23	1.4030(1)
C6	O2	1.4300(1)	C22	C27	1.3960(1)
C7	H7B	0.9900	C23	H23A	0.9500
C7	H7A	0.9900(1)	C23	C24	1.3777(1)
C7	C8	1.5222(1)	C24	H24A	0.9500
C7	O2	1.4363(1)	C24	C25	1.4061(1)
C8	H8	1.0000(1)	C25	H25A	0.9500(1)
C8	C9	1.5458(1)	C25	C26	1.3663(1)
C8	N2	1.4791(1)	C26	H26A	0.9500
C9	H9A	0.9900(1)	C26	C27	1.3993(1)



C9	H9B	0.9900	C27	H27A	0.9500
C9	O3	1.4685(1)	N1	O1	1.3494(1)
C10	C11	1.4667(1)	N2	ZN1	2.0012(1)
C10	N2	1.2832(1)	N3	ZN1	2.0056(1)
C10	O3	1.3344(1)	O1	ZN1	1.9654(1)
C11	C12	1.4023(1)	O6	ZN1	1.9913(2)
C11	C16	1.3938(1)	C28	H28A	0.9800(1)
C12	H12A	0.9500(1)	C28	H28B	0.9800
C12	C13	1.3710(1)	C28	H28C	0.9800(1)
C13	H13A	0.9500	C28	C29	1.4635(1)
C13	C14	1.3943(1)	C29	N4	1.1335(1)
C14	H14A	0.9500	O7	CL1	1.4170(1)
C14	C15	1.4122(1)	O8	CL1	1.4248(1)
C15	H15A	0.9500(1)	O9	CL1	1.4347(1)
C15	C16	1.3878(1)	O10	CL1	1.4251(1)
C16	H16A	0.9500	O11	CL2	1.4538(1)
C17	H17A	0.9900(1)	O12	CL2	1.4151(1)
C17	H17B	0.9900(1)	O13	CL2	1.4496(1)
C17	O4	1.4366(1)	O14	CL2	1.4237(1)
C18	H18A	0.9900(1)			

**Tabelle I -4:** Bindungswinkel von **47-Zn** [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(1)-Zn(1)-O(6)	111.61(11)	N(2)-C(10)-C(11)	125.5(3)	O(3)-C(9)-H(9B)	110.94
O(1)-Zn(1)-N(2)	105.82(11)	O(3)-C(10)-N(2)	117.1(3)	O(3)-C(9)-H(9A)	111.05
O(1)-Zn(1)-N(3)	111.19(10)	C(12)-C(11)-C(16)	120.4(4)	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.94
O(6)-Zn(1)-N(2)	111.99(11)	C(10)-C(11)-C(12)	119.9(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	119.98
O(6)-Zn(1)-N(3)	105.59(12)	C(10)-C(11)-C(16)	119.5(3)	C(13)-C(12)-H(12A)	119.97
N(2)-Zn(1)-N(3)	110.76(12)	C(11)-C(12)-C(13)	120.1(5)	C(14)-C(13)-H(13A)	120.18
O(7)-Cl(1)-O(9)	109.4(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(4)	C(12)-C(13)-H(13A)	120.03
O(7)-Cl(1)-O(10)	107.8(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.9(5)	C(13)-C(14)-H(14A)	119.59
O(8)-Cl(1)-O(9)	111.4(2)	C(14)-C(15)-C(16)	118.7(5)	C(15)-C(14)-H(14A)	119.53
O(8)-Cl(1)-O(10)	110.1(2)	C(11)-C(16)-C(15)	120.1(4)	C(14)-C(15)-H(15A)	120.71
O(9)-Cl(1)-O(10)	107.4(3)	O(4)-C(17)-C(1)	107.1(3)	C(16)-C(15)-H(15A)	120.59
O(7)-Cl(1)-O(8)	110.6(2)	O(4)-C(18)-C(19)	110.6(3)	C(11)-C(16)-H(16A)	119.94
O(11)-Cl(2)-O(12)	108.5(2)	C(18)-C(19)-C(20)	113.1(3)	C(15)-C(16)-H(16A)	119.92
O(11)-Cl(2)-O(13)	108.60(17)	N(3)-C(19)-C(20)	102.4(3)	C(1)-C(17)-H(17A)	110.24
O(12)-Cl(2)-O(13)	112.8(2)	N(3)-C(19)-C(18)	110.7(3)	C(1)-C(17)-H(17B)	110.30

O(12)-Cl(2)-O(14)	111.1(2)	O(5)-C(20)-C(19)	104.5(3)	O(4)-C(17)-H(17B)	110.30
O(11)-Cl(2)-O(14)	107.12(19)	O(5)-C(21)-C(22)	116.1(3)	O(4)-C(17)-H(17A)	110.32
O(13)-Cl(2)-O(14)	108.58(19)	O(5)-C(21)-N(3)	117.1(3)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.61
Zn(1)-O(1)-N(1)	118.46(18)	N(3)-C(21)-C(22)	126.7(3)	C(19)-C(18)-H(18A)	109.47
C(6)-O(2)-C(7)	112.5(2)	C(21)-C(22)-C(23)	119.5(3)	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.17
C(9)-O(3)-C(10)	106.7(3)	C(21)-C(22)-C(27)	120.3(3)	O(4)-C(18)-H(18B)	109.48
C(17)-O(4)-C(18)	112.3(3)	C(23)-C(22)-C(27)	120.2(3)	C(19)-C(18)-H(18B)	109.50
C(20)-O(5)-C(21)	107.4(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119.6(4)	O(4)-C(18)-H(18A)	109.53
O(1)-N(1)-C(1)	118.5(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.9(4)	N(3)-C(19)-H(19)	110.20
C(1)-N(1)-C(5)	122.2(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.7(4)	C(18)-C(19)-H(19)	110.10
O(1)-N(1)-C(5)	119.2(3)	C(25)-C(26)-C(27)	120.1(4)	C(20)-C(19)-H(19)	110.15
Zn(1)-N(2)-C(10)	130.3(2)	C(22)-C(27)-C(26)	119.5(3)	C(19)-C(20)-H(20B)	110.88
Zn(1)-N(2)-C(8)	121.1(2)	C(1)-C(2)-H(2A)	119.87	O(5)-C(20)-H(20A)	110.86
C(8)-N(2)-C(10)	108.6(3)	C(3)-C(2)-H(2A)	119.87	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.85
C(19)-N(3)-C(21)	108.6(3)	C(2)-C(3)-H(3A)	120.47	C(19)-C(20)-H(20A)	110.91
Zn(1)-N(3)-C(19)	118.9(2)	C(4)-C(3)-H(3A)	120.41	O(5)-C(20)-H(20B)	110.86
Zn(1)-N(3)-C(21)	132.3(2)	C(5)-C(4)-H(4A)	119.66	C(24)-C(23)-H(23A)	120.22
N(1)-C(1)-C(17)	117.7(3)	C(3)-C(4)-H(4A)	119.67	C(22)-C(23)-H(23A)	120.20
C(2)-C(1)-C(17)	123.7(3)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.92	C(23)-C(24)-H(24A)	120.09
N(1)-C(1)-C(2)	118.6(3)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.97	C(25)-C(24)-H(24A)	119.98
C(1)-C(2)-C(3)	120.3(3)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.31	C(24)-C(25)-H(25A)	119.70
C(2)-C(3)-C(4)	119.1(4)	O(2)-C(6)-H(6B)	109.96	C(26)-C(25)-H(25A)	119.59
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(4)	O(2)-C(6)-H(6A)	109.89	C(27)-C(26)-H(26A)	119.90
N(1)-C(5)-C(6)	117.2(3)	O(2)-C(7)-H(7B)	110.35	C(25)-C(26)-H(26A)	120.04
C(4)-C(5)-C(6)	123.7(3)	O(2)-C(7)-H(7A)	110.37	C(22)-C(27)-H(27A)	120.20
N(1)-C(5)-C(4)	119.1(3)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.63	C(26)-C(27)-H(27A)	120.30
O(2)-C(6)-C(5)	108.8(3)	C(8)-C(7)-H(7A)	110.36	N(4)-C(29)-C(28)	179.2(5)
O(2)-C(7)-C(8)	106.8(2)	C(8)-C(7)-H(7B)	110.34	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.64
N(2)-C(8)-C(7)	108.6(2)	C(7)-C(8)-H(8)	110.76	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.46
N(2)-C(8)-C(9)	102.4(3)	C(9)-C(8)-H(8)	110.79	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.52
C(7)-C(8)-C(9)	113.2(3)	N(2)-C(8)-H(8)	110.85	C(29)-C(28)-H(28A)	109.40
O(3)-C(9)-C(8)	103.9(3)	C(8)-C(9)-H(9A)	110.96	C(29)-C(28)-H(28B)	109.39
O(3)-C(10)-C(11)	117.4(3)	C(8)-C(9)-H(9B)	110.99	C(29)-C(28)-H(28C)	109.42

**Tabelle I - 5:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\times 10^3 \cdot \text{\AA}^2$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[(h \cdot a)^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	26(1)	24(1)	20(1)	0(1)	0(1)	0(1)
O(1)	31(1)	30(1)	23(1)	0(1)	1(1)	5(1)
O(2)	33(1)	30(1)	27(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
O(3)	42(2)	30(1)	34(1)	-11(1)	2(1)	-6(1)
O(4)	33(1)	31(1)	37(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
O(5)	25(1)	31(1)	45(1)	-5(1)	3(1)	-1(1)
O(6)	44(2)	43(1)	28(1)	6(1)	3(1)	12(1)
N(1)	28(2)	29(1)	24(1)	0(1)	0(1)	5(1)
N(2)	26(2)	24(1)	25(1)	2(1)	0(1)	-3(1)
N(3)	24(2)	26(1)	26(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
C(1)	31(2)	26(1)	31(2)	-1(1)	0(1)	4(1)
C(2)	41(2)	31(2)	32(2)	-8(1)	4(2)	5(2)
C(3)	39(2)	38(2)	34(2)	-4(2)	9(2)	6(2)
C(4)	26(2)	39(2)	35(2)	2(2)	2(1)	2(1)
C(5)	30(2)	33(2)	29(2)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(6)	28(2)	40(2)	35(2)	-5(1)	-5(2)	0(2)
C(7)	32(2)	29(2)	28(2)	0(1)	0(1)	-6(1)
C(8)	37(2)	22(1)	28(2)	2(1)	2(1)	-5(1)
C(9)	44(2)	29(2)	43(2)	-9(2)	6(2)	-8(2)
C(10)	27(2)	29(2)	26(2)	-6(1)	0(1)	2(1)
C(11)	30(2)	40(2)	18(1)	-3(1)	-3(1)	-5(1)
C(12)	36(2)	65(2)	22(2)	-5(2)	-1(1)	-4(2)
C(13)	37(2)	109(4)	25(2)	2(2)	-1(2)	-21(2)
C(14)	58(3)	109(4)	22(2)	14(2)	-4(2)	-50(3)
C(15)	74(4)	55(2)	29(2)	9(2)	-8(2)	-30(2)
C(16)	46(2)	37(2)	20(2)	1(1)	2(1)	-12(2)
C(17)	33(2)	26(2)	37(2)	-3(1)	3(2)	0(1)
C(18)	32(2)	29(2)	43(2)	-5(1)	-5(2)	-4(2)
C(19)	26(2)	25(2)	36(2)	-1(1)	-3(1)	0(1)
C(20)	35(2)	29(2)	52(2)	0(2)	5(2)	-4(1)
C(21)	27(2)	33(2)	24(2)	-2(1)	-4(1)	-3(1)
C(22)	29(2)	29(2)	30(2)	-7(1)	-12(1)	6(1)
C(23)	29(2)	40(2)	37(2)	-12(1)	-7(2)	2(2)
C(24)	44(2)	42(2)	48(2)	-19(2)	-10(2)	11(2)
C(25)	48(3)	31(2)	64(3)	-13(2)	-11(2)	12(2)
C(26)	52(3)	33(2)	53(2)	3(2)	-6(2)	5(2)
C(27)	34(2)	31(2)	37(2)	1(2)	-6(1)	4(1)
N(4)	63(3)	87(3)	30(2)	-8(2)	-7(2)	19(2)
C(28)	60(3)	72(3)	46(2)	2(2)	-21(2)	-12(2)
C(29)	53(3)	53(2)	29(2)	-5(2)	-2(2)	11(2)

Cl(1)	34(1)	36(1)	29(1)	4(1)	2(1)	-3(1)
O(7)	40(2)	87(3)	112(3)	38(2)	6(2)	8(2)
O(8)	80(2)	41(2)	47(2)	5(1)	2(2)	-21(2)
O(9)	143(4)	55(2)	51(2)	1(2)	47(2)	6(2)
O(10)	83(3)	62(2)	64(2)	18(2)	-34(2)	-25(2)
Cl(2)	55(1)	38(1)	32(1)	-6(1)	6(1)	-4(1)
O(11)	35(2)	62(2)	54(2)	-8(1)	2(1)	1(2)
O(12)	61(2)	123(3)	43(2)	6(2)	-16(2)	-4(2)
O(13)	54(2)	53(2)	62(2)	-27(2)	18(2)	-15(2)
O(14)	57(2)	34(1)	39(1)	-5(1)	5(1)	1(1)

**Tabelle I - 6:** H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	X	Y	Z	U(eq)
H(2A)	8217	6002	2483	42
H(3A)	10146	6829	2375	44
H(4A)	10552	8365	2854	40
H(6A)	9072	9192	4004	41
H(6B)	9985	9643	3543	41
H(7A)	8510	10777	4198	36
H(7B)	8707	11569	3697	36
H(8)	6517	11597	3524	35
H(9A)	7400	12433	4470	46
H(9B)	6060	12712	4210	46
H(12A)	3752	10946	5186	49
H(13A)	2453	9758	5621	69
H(14A)	2929	7974	5601	75
H(15A)	4772	7375	5172	63
H(16A)	6033	8578	4707	41
H(17A)	6237	5823	2973	39
H(17B)	6209	6339	3570	39
H(18A)	4084	6178	3228	41
H(18B)	3518	7179	2923	41
H(19)	4465	7162	4018	35
H(20A)	2036	6911	3660	46
H(20B)	2464	7026	4286	46
H(23A)	1361	10087	4408	42
H(24A)	1093	11883	4515	53
H(25A)	2320	13054	4007	57
H(26A)	3747	12440	3378	55
H(27A)	4010	10631	3253	41
H(28A)	5167	10912	6293	71
H(28B)	4860	9710	6412	71
H(28C)	5976	10014	6009	71

## I.2 Röntgenstrukturanalyse von 47-Mn

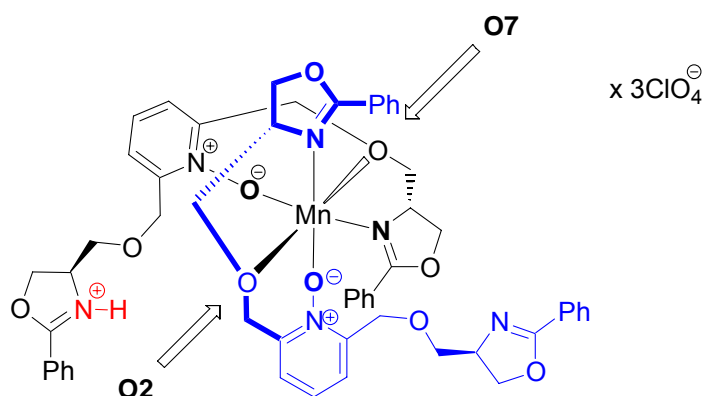
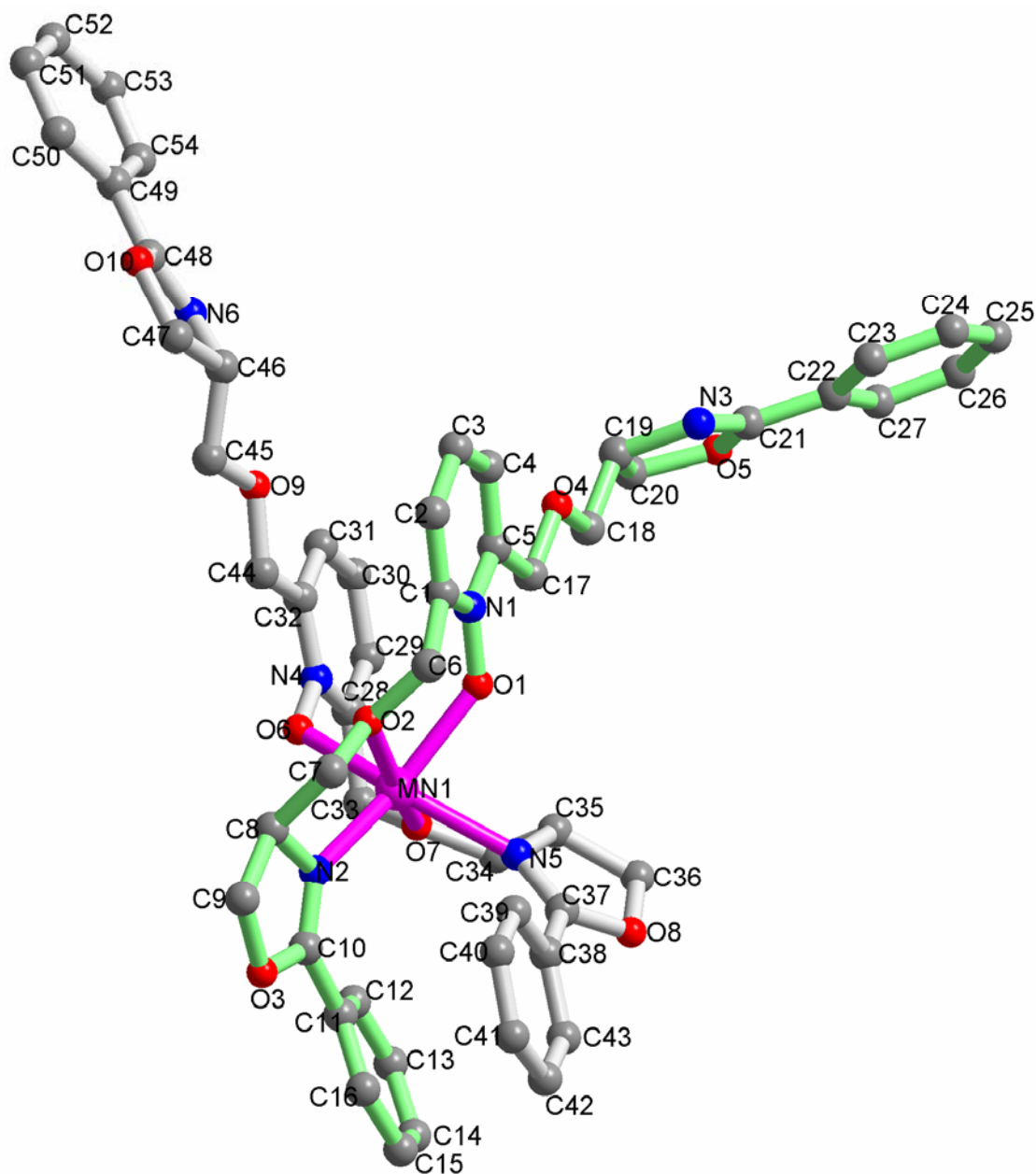


Tabelle I -7: Kristallstrukturdaten für 47-Mn.

**Crystal Data**

Empirical formula	C <sub>54</sub> H <sub>55</sub> MnN <sub>6</sub> O <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N, 3(Cl O <sub>4</sub> )
Formula weight	1342.38
Crystal size	0.32 x 0.20 x 0.04 mm
Crystal description	platelike
Crystal colour	colourless to light brown
Crystal system	Triclinic
Space group	P 1
Unit cell dimensions	a = 8.6785(9) Å    α = 80.573(12)° b = 11.6684(11) Å    β = 79.289(13)° c = 15.8726(18) Å    γ = 74.940(12)°
Volume	1513.7(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.473 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.435 mm <sup>-1</sup>
F(000)	695

**Data Collection**

Measurement device type	STOE-IPDS diffractometer
Measurement method	rotation
Temperature	173(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Monochromator	graphite
Theta range for data collection	2.37 to 26.98°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	19127 / 12086 [R(int) = 0.0537]
Reflections greater I > 2σ(I)	7917
Absorption correction	None

**Refinement**

Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Hydrogen treatment	
Data / restraints / parameters	12086 / 3 / 805
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.855
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1109
R indices (all data)	R1 = 0.0776, wR2 = 0.1174
Absolute structure parameter	-0.015(18)
Largest diff. peak and hole	0.726 and -0.320 e. Å <sup>-3</sup>

**Tabelle I -8:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **47-Mn**. Äquivalente isotrope U als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	X	Y	Z	U(eq)
Mn(1)	6950(1)	1970(1)	3106(1)	29(1)
O(1)	8653(4)	1913(3)	1942(2)	36(1)
O(2)	5773(4)	3588(3)	2222(2)	35(1)
O(3)	3182(4)	4094(3)	4892(2)	41(1)
O(4)	11389(4)	-292(3)	276(2)	39(1)
O(5)	15913(4)	-3433(3)	-61(2)	39(1)
O(6)	5664(3)	813(3)	2760(2)	34(1)
O(7)	8123(4)	81(3)	3715(2)	38(1)
O(8)	11132(4)	2158(3)	4313(2)	41(1)
O(9)	5140(4)	862(3)	264(2)	43(1)
O(10)	2546(4)	2351(3)	-2138(2)	49(1)
N(1)	8474(4)	2202(3)	1111(2)	29(1)
N(2)	4846(4)	2945(3)	3927(2)	33(1)
N(3)	14780(4)	-1597(4)	-558(2)	34(1)
N(4)	6489(4)	-112(3)	2339(2)	31(1)
N(5)	9114(4)	2053(3)	3642(2)	29(1)
N(6)	4172(4)	801(3)	-1440(2)	36(1)
C(1)	7490(5)	3263(4)	849(3)	34(1)
C(2)	7309(6)	3517(4)	-9(3)	38(2)
C(3)	8174(6)	2751(5)	-603(3)	43(2)
C(4)	9218(6)	1703(4)	-309(3)	39(2)
C(5)	9367(5)	1439(4)	551(3)	29(1)
C(6)	6758(6)	4110(4)	1510(3)	39(2)
C(7)	4594(5)	4475(4)	2667(3)	36(1)
C(8)	3674(5)	3839(4)	3416(3)	35(1)
C(9)	2653(6)	4662(5)	4078(3)	41(2)
C(10)	4454(5)	3185(4)	4711(3)	36(2)
C(11)	5315(5)	2546(4)	5447(3)	36(1)
C(12)	6111(6)	1359(5)	5462(3)	46(2)
C(13)	6981(7)	814(5)	6130(4)	57(2)
C(14)	7037(7)	1454(6)	6767(3)	57(2)
C(15)	6240(7)	2634(6)	6764(3)	54(2)
C(16)	5359(6)	3182(5)	6112(3)	44(2)
C(17)	10501(5)	367(4)	938(3)	37(1)
C(18)	12420(6)	-1363(4)	620(3)	42(2)
C(19)	13368(5)	-2047(4)	-93(3)	37(2)
C(20)	14180(6)	-3309(5)	250(4)	49(2)
C(21)	16083(5)	-2414(4)	-514(3)	32(1)

C(22)	17741(5)	-2367(4)	-919(3)	37(1)
C(23)	18045(6)	-1357(5)	-1454(3)	51(2)
C(24)	19611(7)	-1340(7)	-1843(4)	68(3)
C(25)	20862(7)	-2332(6)	-1705(4)	63(2)
C(26)	20570(6)	-3331(6)	-1164(4)	60(2)
C(27)	19010(6)	-3345(5)	-759(3)	48(2)
C(28)	7496(5)	-1073(4)	2754(3)	33(1)
C(29)	8337(6)	-2005(4)	2310(3)	41(2)
C(30)	8197(6)	-2015(5)	1460(3)	45(2)
C(31)	7162(6)	-1026(5)	1068(3)	40(2)
C(32)	6282(6)	-89(4)	1509(3)	35(2)
C(33)	7542(6)	-953(4)	3679(3)	40(2)
C(34)	9673(5)	-110(4)	3969(3)	37(1)
C(35)	10358(5)	951(4)	3499(3)	36(1)
C(36)	11805(6)	1101(5)	3871(3)	44(2)
C(37)	9635(5)	2638(4)	4101(3)	36(1)
C(38)	8774(5)	3771(4)	4415(3)	37(2)
C(39)	7821(6)	4643(5)	3906(3)	44(2)
C(40)	6972(7)	5704(5)	4198(4)	59(2)
C(41)	7054(7)	5909(6)	5026(4)	61(2)
C(42)	7997(7)	5070(6)	5542(4)	57(2)
C(43)	8885(6)	4007(5)	5234(3)	43(2)
C(44)	5110(5)	959(4)	1142(3)	34(1)
C(45)	3903(6)	1783(4)	-90(3)	39(2)
C(46)	4222(6)	1874(4)	-1066(3)	38(2)
C(47)	2934(7)	2884(4)	-1465(3)	46(2)
C(48)	3288(5)	1172(4)	-2045(3)	37(2)
C(49)	3033(6)	484(4)	-2673(3)	39(2)
C(50)	1827(7)	950(6)	-3189(3)	52(2)
C(51)	1615(8)	315(7)	-3795(4)	66(2)
C(52)	2638(9)	-805(6)	-3921(4)	67(2)
C(53)	3829(8)	-1255(5)	-3420(3)	62(2)
C(54)	4037(7)	-646(5)	-2792(3)	51(2)
N(7)	9268(11)	7803(7)	5787(6)	115(4)
C(55)	10034(11)	7008(9)	6112(6)	90(4)
C(56)	10923(12)	5875(10)	6581(6)	122(5)
Cl(1)	5477(2)	5569(1)	7932(1)	44(1)
O(11)	7095(6)	4998(6)	7798(3)	101(2)
O(12)	4695(5)	5555(4)	7223(3)	67(2)
O(13)	5221(8)	6725(4)	8119(3)	104(3)
O(14)	4751(6)	4914(5)	8690(3)	91(2)
Cl(2)	3443(1)	7965(1)	2892(1)	44(1)
O(15)	2092(5)	7485(4)	2898(3)	76(2)



O(16)	3090(4)	9175(3)	2524(2)	54(1)
O(17)	4819(5)	7304(4)	2380(3)	64(1)
O(18)	3744(6)	7902(5)	3740(3)	90(2)
Cl(3)	1354(2)	4436(2)	1258(1)	64(1)
O(19)	586(5)	4099(4)	660(3)	77(2)
O(20)	3020(6)	4179(5)	1038(3)	92(2)
O(21)	1116(11)	5752(8)	1070(8)	189(5)
O(22)	793(13)	4158(15)	2022(4)	314(11)

**Tabelle I -9:** Bindungslängen von **47-Mn** [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mn(1)-O(1)	2.139(3)	C(31)-C(32)	1.374(7)
Mn(1)-O(2)	2.288(3)	C(32)-C(44)	1.487(7)
Mn(1)-O(6)	2.150(3)	C(34)-C(35)	1.536(6)
Mn(1)-O(7)	2.309(3)	C(35)-C(36)	1.543(7)
Mn(1)-N(2)	2.202(3)	C(37)-C(38)	1.456(6)
Mn(1)-N(5)	2.231(4)	C(38)-C(43)	1.397(7)
Cl(1)-O(14)	1.448(5)	C(38)-C(39)	1.383(7)
Cl(1)-O(11)	1.382(6)	C(39)-C(40)	1.370(8)
Cl(1)-O(12)	1.423(5)	C(40)-C(41)	1.392(9)
Cl(1)-O(13)	1.381(5)	C(41)-C(42)	1.367(9)
Cl(2)-O(16)	1.414(4)	C(42)-C(43)	1.390(9)
Cl(2)-O(17)	1.431(5)	C(45)-C(46)	1.513(7)
Cl(2)-O(18)	1.405(5)	C(46)-C(47)	1.541(7)
Cl(2)-O(15)	1.423(5)	C(48)-C(49)	1.457(7)
Cl(3)-O(19)	1.412(5)	C(49)-C(54)	1.399(7)
Cl(3)-O(20)	1.387(6)	C(49)-C(50)	1.392(8)
Cl(3)-O(21)	1.483(9)	C(50)-C(51)	1.371(9)
Cl(3)-O(22)	1.243(7)	C(51)-C(52)	1.397(10)
O(1)-N(1)	1.334(4)	C(52)-C(53)	1.365(10)
O(2)-C(6)	1.437(6)	C(53)-C(54)	1.377(8)
O(2)-C(7)	1.427(6)	C(2)-H(2)	0.9300
O(3)-C(9)	1.450(6)	C(3)-H(3)	0.9298
O(3)-C(10)	1.342(6)	C(4)-H(4)	0.9301
O(4)-C(17)	1.395(6)	C(6)-H(6A)	0.9692
O(4)-C(18)	1.428(6)	C(6)-H(6B)	0.9697

O(5)-C(20)	1.470(7)	C(7)-H(7B)	0.9701
O(5)-C(21)	1.313(6)	C(7)-H(7A)	0.9696
O(6)-N(4)	1.334(5)	C(8)-H(8)	0.9795
O(7)-C(33)	1.436(6)	C(9)-H(9A)	0.9700
O(7)-C(34)	1.428(6)	C(9)-H(9B)	0.9699
O(8)-C(37)	1.356(6)	C(12)-H(12)	0.9293
O(8)-C(36)	1.453(6)	C(13)-H(13)	0.9299
O(9)-C(44)	1.412(6)	C(14)-H(14)	0.9299
O(9)-C(45)	1.432(6)	C(15)-H(15)	0.9290
O(10)-C(47)	1.450(6)	C(16)-H(16)	0.9295
O(10)-C(48)	1.356(6)	C(17)-H(17A)	0.9697
N(1)-C(5)	1.352(6)	C(17)-H(17B)	0.9710
N(1)-C(1)	1.360(6)	C(18)-H(18A)	0.9701
N(2)-C(8)	1.503(6)	C(18)-H(18B)	0.9709
N(2)-C(10)	1.285(6)	C(19)-H(19)	0.9797
N(3)-C(21)	1.281(6)	C(20)-H(20B)	0.9690
N(3)-C(19)	1.481(6)	C(20)-H(20A)	0.9711
N(4)-C(28)	1.385(6)	C(23)-H(23)	0.9300
N(4)-C(32)	1.357(6)	C(24)-H(24)	0.9297
N(5)-C(37)	1.283(6)	C(25)-H(25)	0.9304
N(5)-C(35)	1.468(6)	C(26)-H(26)	0.9295
N(6)-C(46)	1.484(6)	C(27)-H(27)	0.9293
N(6)-C(48)	1.290(6)	C(29)-H(29)	0.9302
N(3)-H(3N)	1.03(5)	C(30)-H(30)	0.9300
N(7)-C(55)	1.104(13)	C(31)-H(31)	0.9297
C(1)-C(6)	1.499(7)	C(33)-H(33A)	0.9698
C(1)-C(2)	1.375(7)	C(33)-H(33B)	0.9702
C(2)-C(3)	1.384(7)	C(34)-H(34B)	0.9701
C(3)-C(4)	1.389(7)	C(34)-H(34A)	0.9702
C(4)-C(5)	1.372(7)	C(35)-H(35)	0.9798
C(5)-C(17)	1.498(6)	C(36)-H(36A)	0.9695
C(7)-C(8)	1.506(7)	C(36)-H(36B)	0.9702
C(8)-C(9)	1.534(7)	C(39)-H(39)	0.9289
C(10)-C(11)	1.493(7)	C(40)-H(40)	0.9305
C(11)-C(12)	1.376(7)	C(41)-H(41)	0.9302
C(11)-C(16)	1.397(7)	C(42)-H(42)	0.9305
C(12)-C(13)	1.388(8)	C(43)-H(43)	0.9301
C(13)-C(14)	1.366(8)	C(44)-H(44A)	0.9700
C(14)-C(15)	1.371(10)	C(44)-H(44B)	0.9701

C(15)-C(16)	1.374(8)	C(45)-H(45B)	0.9703
C(18)-C(19)	1.484(7)	C(45)-H(45A)	0.9708
C(19)-C(20)	1.517(7)	C(46)-H(46)	0.9790
C(21)-C(22)	1.474(7)	C(47)-H(47A)	0.9700
C(22)-C(27)	1.391(7)	C(47)-H(47B)	0.9703
C(22)-C(23)	1.389(7)	C(50)-H(50)	0.9296
C(23)-C(24)	1.388(8)	C(51)-H(51)	0.9297
C(24)-C(25)	1.385(10)	C(52)-H(52)	0.9292
C(25)-C(26)	1.380(9)	C(53)-H(53)	0.9290
C(26)-C(27)	1.390(8)	C(54)-H(54)	0.9297
C(28)-C(29)	1.364(7)	C(55)-C(56)	1.503(15)
C(28)-C(33)	1.506(7)	C(56)-H(56B)	0.9603
C(29)-C(30)	1.379(7)	C(56)-H(56C)	0.9600
C(30)-C(31)	1.400(8)	C(56)-H(56A)	0.9601

**Tabelle I -10:** Bindungswinkel von **47-Mn** [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
O(1)-Mn(1)-O(2)	76.93(12)	O(5)-C(20)-C(19)	105.5(4)	O(4)-C(18)-H(18B)	109.71
O(1)-Mn(1)-O(6)	94.98(12)	O(5)-C(21)-C(22)	115.9(4)	C(19)-C(18)-H(18A)	109.77
O(1)-Mn(1)-O(7)	94.97(12)	O(5)-C(21)-N(3)	115.6(4)	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.10
O(1)-Mn(1)-N(2)	150.19(13)	N(3)-C(21)-C(22)	128.5(4)	C(19)-C(18)-H(18B)	109.70
O(1)-Mn(1)-N(5)	80.93(13)	C(21)-C(22)-C(23)	120.7(4)	O(4)-C(18)-H(18A)	109.74
O(2)-Mn(1)-O(6)	93.42(12)	C(21)-C(22)-C(27)	119.4(4)	N(3)-C(19)-H(19)	109.94
O(2)-Mn(1)-O(7)	165.57(12)	C(23)-C(22)-C(27)	119.9(5)	C(20)-C(19)-H(19)	109.90
O(2)-Mn(1)-N(2)	74.37(12)	C(22)-C(23)-C(24)	119.8(5)	C(18)-C(19)-H(19)	109.90
O(2)-Mn(1)-N(5)	118.57(13)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(6)	O(5)-C(20)-H(20B)	110.71
O(6)-Mn(1)-O(7)	75.19(12)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(6)	O(5)-C(20)-H(20A)	110.65
O(6)-Mn(1)-N(2)	94.60(12)	C(25)-C(26)-C(27)	119.8(6)	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.75
O(6)-Mn(1)-N(5)	145.37(13)	C(22)-C(27)-C(26)	120.0(5)	C(19)-C(20)-H(20A)	110.58
O(7)-Mn(1)-N(2)	114.78(12)	C(29)-C(28)-C(33)	126.7(4)	C(19)-C(20)-H(20B)	110.64
O(7)-Mn(1)-N(5)	70.98(13)	N(4)-C(28)-C(29)	119.2(4)	C(24)-C(23)-H(23)	120.15
N(2)-Mn(1)-N(5)	105.98(13)	N(4)-C(28)-C(33)	114.2(4)	C(22)-C(23)-H(23)	120.09
O(13)-Cl(1)-O(14)	106.5(3)	C(28)-C(29)-C(30)	121.5(5)	C(23)-C(24)-H(24)	119.95
O(12)-Cl(1)-O(14)	108.6(3)	C(29)-C(30)-C(31)	117.4(5)	C(25)-C(24)-H(24)	120.00
O(11)-Cl(1)-O(13)	112.7(4)	C(30)-C(31)-C(32)	122.1(4)	C(26)-C(25)-H(25)	119.83
O(11)-Cl(1)-O(14)	106.4(3)	C(31)-C(32)-C(44)	124.6(4)	C(24)-C(25)-H(25)	119.75
O(11)-Cl(1)-O(12)	111.9(3)	N(4)-C(32)-C(44)	117.2(4)	C(25)-C(26)-H(26)	120.08
O(12)-Cl(1)-O(13)	110.4(3)	N(4)-C(32)-C(31)	118.2(4)	C(27)-C(26)-H(26)	120.09
O(16)-Cl(2)-O(18)	109.3(3)	O(7)-C(33)-C(28)	109.8(4)	C(22)-C(27)-H(27)	120.04

O(17)-Cl(2)-O(18)	110.4(3)	O(7)-C(34)-C(35)	105.6(4)	C(26)-C(27)-H(27)	120.00
O(16)-Cl(2)-O(17)	109.6(2)	N(5)-C(35)-C(34)	108.0(4)	C(30)-C(29)-H(29)	119.32
O(15)-Cl(2)-O(18)	110.0(3)	C(34)-C(35)-C(36)	113.5(4)	C(28)-C(29)-H(29)	119.22
O(15)-Cl(2)-O(16)	108.6(3)	N(5)-C(35)-C(36)	104.3(4)	C(29)-C(30)-H(30)	121.34
O(15)-Cl(2)-O(17)	109.0(3)	O(8)-C(36)-C(35)	103.2(4)	C(31)-C(30)-H(30)	121.31
O(19)-Cl(3)-O(21)	105.9(5)	O(8)-C(37)-C(38)	116.7(4)	C(30)-C(31)-H(31)	118.99
O(19)-Cl(3)-O(22)	113.0(6)	N(5)-C(37)-C(38)	126.3(4)	C(32)-C(31)-H(31)	118.96
O(20)-Cl(3)-O(21)	95.6(5)	O(8)-C(37)-N(5)	117.0(4)	O(7)-C(33)-H(33B)	109.68
O(20)-Cl(3)-O(22)	117.6(6)	C(37)-C(38)-C(43)	121.2(4)	C(28)-C(33)-H(33A)	109.69
O(21)-Cl(3)-O(22)	110.2(9)	C(37)-C(38)-C(39)	120.5(4)	C(28)-C(33)-H(33B)	109.74
O(19)-Cl(3)-O(20)	112.6(3)	C(39)-C(38)-C(43)	118.3(5)	H(33A)-C(33)-H(33B)	108.20
Mn(1)-O(1)-N(1)	132.3(3)	C(38)-C(39)-C(40)	121.4(5)	O(7)-C(33)-H(33A)	109.68
Mn(1)-O(2)-C(6)	119.6(3)	C(39)-C(40)-C(41)	119.6(6)	O(7)-C(34)-H(34B)	110.59
Mn(1)-O(2)-C(7)	114.4(2)	C(40)-C(41)-C(42)	120.5(6)	C(35)-C(34)-H(34A)	110.67
C(6)-O(2)-C(7)	112.0(3)	C(41)-C(42)-C(43)	119.6(6)	O(7)-C(34)-H(34A)	110.66
C(9)-O(3)-C(10)	107.0(4)	C(38)-C(43)-C(42)	120.6(5)	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.69
C(17)-O(4)-C(18)	110.5(3)	O(9)-C(44)-C(32)	108.8(4)	C(35)-C(34)-H(34B)	110.65
C(20)-O(5)-C(21)	107.2(4)	O(9)-C(45)-C(46)	109.8(4)	N(5)-C(35)-H(35)	110.37
Mn(1)-O(6)-N(4)	119.1(2)	N(6)-C(46)-C(47)	104.1(4)	C(34)-C(35)-H(35)	110.23
Mn(1)-O(7)-C(34)	118.2(3)	C(45)-C(46)-C(47)	110.9(4)	C(36)-C(35)-H(35)	110.26
Mn(1)-O(7)-C(33)	122.6(3)	N(6)-C(46)-C(45)	115.7(4)	O(8)-C(36)-H(36A)	111.15
C(33)-O(7)-C(34)	117.8(4)	O(10)-C(47)-C(46)	103.4(4)	O(8)-C(36)-H(36B)	111.04
C(36)-O(8)-C(37)	107.0(4)	O(10)-C(48)-N(6)	117.0(4)	H(36A)-C(36)-H(36B)	109.08
C(44)-O(9)-C(45)	110.7(3)	O(10)-C(48)-C(49)	115.2(4)	C(35)-C(36)-H(36B)	111.10
C(47)-O(10)-C(48)	107.4(4)	N(6)-C(48)-C(49)	127.8(4)	C(35)-C(36)-H(36A)	111.19
O(1)-N(1)-C(5)	117.6(4)	C(50)-C(49)-C(54)	118.5(5)	C(38)-C(39)-H(39)	119.30
O(1)-N(1)-C(1)	119.9(3)	C(48)-C(49)-C(54)	120.5(5)	C(40)-C(39)-H(39)	119.33
C(1)-N(1)-C(5)	122.4(4)	C(48)-C(49)-C(50)	121.0(5)	C(41)-C(40)-H(40)	120.19
Mn(1)-N(2)-C(8)	113.0(2)	C(49)-C(50)-C(51)	121.0(6)	C(39)-C(40)-H(40)	120.24
Mn(1)-N(2)-C(10)	138.4(3)	C(50)-C(51)-C(52)	120.3(6)	C(40)-C(41)-H(41)	119.74
C(8)-N(2)-C(10)	106.4(4)	C(51)-C(52)-C(53)	118.6(6)	C(42)-C(41)-H(41)	119.77
C(19)-N(3)-C(21)	110.6(4)	C(52)-C(53)-C(54)	122.0(6)	C(41)-C(42)-H(42)	120.18
O(6)-N(4)-C(32)	118.1(3)	C(49)-C(54)-C(53)	119.6(5)	C(43)-C(42)-H(42)	120.19
O(6)-N(4)-C(28)	120.2(3)	C(1)-C(2)-H(2)	119.31	C(42)-C(43)-H(43)	119.74
C(28)-N(4)-C(32)	121.7(4)	C(3)-C(2)-H(2)	119.46	C(38)-C(43)-H(43)	119.71
Mn(1)-N(5)-C(35)	108.1(3)	C(2)-C(3)-H(3)	120.87	O(9)-C(44)-H(44A)	109.95
Mn(1)-N(5)-C(37)	143.9(3)	C(4)-C(3)-H(3)	120.83	O(9)-C(44)-H(44B)	109.97
C(35)-N(5)-C(37)	107.5(4)	C(3)-C(4)-H(4)	119.85	C(32)-C(44)-H(44A)	109.90
C(46)-N(6)-C(48)	106.8(4)	C(5)-C(4)-H(4)	119.84	C(32)-C(44)-H(44B)	109.89
C(21)-N(3)-H(3N)	129(3)	O(2)-C(6)-H(6A)	109.38	H(44A)-C(44)-H(44B)	108.29
C(19)-N(3)-H(3N)	120(3)	O(2)-C(6)-H(6B)	109.28	C(46)-C(45)-H(45A)	109.69
C(2)-C(1)-C(6)	124.4(4)	C(1)-C(6)-H(6A)	109.37	C(46)-C(45)-H(45B)	109.79
N(1)-C(1)-C(6)	117.3(4)	C(1)-C(6)-H(6B)	109.28	O(9)-C(45)-H(45B)	109.72
N(1)-C(1)-C(2)	118.2(4)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.05	O(9)-C(45)-H(45A)	109.72
C(1)-C(2)-C(3)	121.2(4)	O(2)-C(7)-H(7A)	110.20	H(45A)-C(45)-H(45B)	108.14

C(2)-C(3)-C(4)	118.3(4)	O(2)-C(7)-H(7B)	110.18	C(45)-C(46)-H(46)	108.66
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(4)	C(8)-C(7)-H(7A)	110.09	N(6)-C(46)-H(46)	108.63
C(4)-C(5)-C(17)	125.2(4)	C(8)-C(7)-H(7B)	110.15	C(47)-C(46)-H(46)	108.69
N(1)-C(5)-C(4)	119.4(4)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.46	O(10)-C(47)-H(47B)	111.06
N(1)-C(5)-C(17)	115.4(4)	N(2)-C(8)-H(8)	110.06	C(46)-C(47)-H(47A)	111.11
O(2)-C(6)-C(1)	111.4(4)	C(7)-C(8)-H(8)	110.07	H(47A)-C(47)-H(47B)	109.04
O(2)-C(7)-C(8)	107.8(4)	C(9)-C(8)-H(8)	110.00	C(46)-C(47)-H(47B)	111.05
N(2)-C(8)-C(7)	109.3(4)	C(8)-C(9)-H(9B)	110.87	O(10)-C(47)-H(47A)	111.12
N(2)-C(8)-C(9)	103.6(4)	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.88	C(49)-C(50)-H(50)	119.56
C(7)-C(8)-C(9)	113.6(4)	C(8)-C(9)-H(9A)	110.85	C(51)-C(50)-H(50)	119.48
O(3)-C(9)-C(8)	104.3(4)	O(3)-C(9)-H(9B)	110.99	C(50)-C(51)-H(51)	119.78
N(2)-C(10)-C(11)	125.4(4)	O(3)-C(9)-H(9A)	110.96	C(52)-C(51)-H(51)	119.89
O(3)-C(10)-C(11)	116.5(4)	C(11)-C(12)-H(12)	120.25	C(51)-C(52)-H(52)	120.69
O(3)-C(10)-N(2)	118.1(4)	C(13)-C(12)-H(12)	120.33	C(53)-C(52)-H(52)	120.73
C(12)-C(11)-C(16)	119.9(4)	C(12)-C(13)-H(13)	119.96	C(52)-C(53)-H(53)	119.01
C(10)-C(11)-C(12)	121.0(4)	C(14)-C(13)-H(13)	120.03	C(54)-C(53)-H(53)	118.95
C(10)-C(11)-C(16)	119.1(4)	C(13)-C(14)-H(14)	119.40	C(49)-C(54)-H(54)	120.21
C(11)-C(12)-C(13)	119.4(5)	C(15)-C(14)-H(14)	119.39	C(53)-C(54)-H(54)	120.21
C(12)-C(13)-C(14)	120.0(5)	C(14)-C(15)-H(15)	120.30	N(7)-C(55)-C(56)	174.1(11)
C(13)-C(14)-C(15)	121.2(5)	C(16)-C(15)-H(15)	120.26	C(55)-C(56)-H(56C)	109.49
C(14)-C(15)-C(16)	119.4(5)	C(15)-C(16)-H(16)	119.92	H(56A)-C(56)-H(56C)	109.42
C(11)-C(16)-C(15)	120.0(5)	C(11)-C(16)-H(16)	120.05	H(56B)-C(56)-H(56C)	109.47
O(4)-C(17)-C(5)	108.5(4)	O(4)-C(17)-H(17A)	110.03	H(56A)-C(56)-H(56B)	109.47
O(4)-C(18)-C(19)	109.8(4)	O(4)-C(17)-H(17B)	109.97	C(55)-C(56)-H(56A)	109.43
C(18)-C(19)-C(20)	111.2(4)	C(5)-C(17)-H(17A)	110.00	C(55)-C(56)-H(56B)	109.54
N(3)-C(19)-C(18)	114.5(4)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.38		
N(3)-C(19)-C(20)	101.1(4)	C(5)-C(17)-H(17B)	110.02		

**Tabelle I - 11:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\times 10^3 \cdot \text{\AA}^2$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktorexponent hat die Form:  $-2\pi^2[(h \cdot a)^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn(1)	31(1)	28(1)	30(1)	-3(1)	-6(1)	-8(1)
O(1)	37(2)	41(2)	27(2)	0(1)	-6(1)	-6(2)
O(2)	37(2)	28(2)	35(2)	-2(1)	2(1)	-3(2)
O(3)	36(2)	42(2)	39(2)	-10(2)	1(1)	0(2)
O(4)	33(2)	42(2)	35(2)	-4(1)	-1(1)	1(2)
O(5)	37(2)	29(2)	44(2)	3(1)	-2(1)	-5(2)
O(6)	31(2)	36(2)	39(2)	-13(1)	-5(1)	-8(2)
O(7)	40(2)	33(2)	45(2)	-1(1)	-13(1)	-13(2)
O(8)	30(2)	49(2)	45(2)	-9(2)	-9(1)	-9(2)

O(9)	43(2)	45(2)	42(2)	-5(2)	-12(2)	-8(2)
O(10)	54(2)	47(2)	48(2)	2(2)	-20(2)	-13(2)
N(1)	26(2)	32(2)	30(2)	-2(2)	-4(2)	-8(2)
N(2)	31(2)	29(2)	37(2)	-3(2)	1(2)	-9(2)
N(3)	35(2)	36(2)	32(2)	0(2)	-6(2)	-11(2)
N(4)	28(2)	28(2)	39(2)	-9(2)	-2(2)	-11(2)
N(5)	30(2)	28(2)	30(2)	-5(1)	-5(1)	-7(2)
N(6)	37(2)	38(2)	34(2)	-1(2)	-9(2)	-11(2)
C(1)	34(2)	28(2)	36(2)	-2(2)	-2(2)	-6(2)
C(2)	39(3)	30(3)	36(2)	2(2)	-5(2)	1(2)
C(3)	47(3)	46(3)	34(2)	1(2)	-11(2)	-9(3)
C(4)	43(3)	36(3)	38(3)	-9(2)	-1(2)	-8(2)
C(5)	27(2)	31(2)	29(2)	-7(2)	1(2)	-7(2)
C(6)	41(3)	34(3)	38(2)	1(2)	1(2)	-8(2)
C(7)	32(2)	38(3)	39(2)	-4(2)	-8(2)	-8(2)
C(8)	30(2)	38(3)	36(2)	-10(2)	-2(2)	-8(2)
C(9)	35(2)	40(3)	47(3)	-5(2)	-3(2)	-8(2)
C(10)	36(3)	35(3)	40(3)	-3(2)	-2(2)	-16(2)
C(11)	35(2)	36(3)	32(2)	-1(2)	2(2)	-9(2)
C(12)	52(3)	46(3)	31(2)	-4(2)	7(2)	-6(3)
C(13)	55(3)	43(3)	55(3)	2(3)	5(3)	4(3)
C(14)	48(3)	78(5)	38(3)	11(3)	-6(2)	-16(3)
C(15)	58(3)	64(4)	42(3)	-3(3)	-9(2)	-19(3)
C(16)	43(3)	46(3)	42(3)	-5(2)	-4(2)	-13(3)
C(17)	30(2)	41(3)	37(2)	-4(2)	-2(2)	-7(2)
C(18)	39(3)	40(3)	41(3)	4(2)	-6(2)	-6(2)
C(19)	35(2)	37(3)	41(3)	-3(2)	-5(2)	-12(2)
C(20)	40(3)	39(3)	61(3)	0(2)	5(2)	-11(3)
C(21)	34(2)	31(3)	33(2)	-5(2)	-11(2)	-9(2)
C(22)	34(2)	47(3)	31(2)	-9(2)	-7(2)	-9(2)
C(23)	42(3)	59(4)	52(3)	4(3)	-11(2)	-16(3)
C(24)	52(4)	93(5)	59(4)	11(3)	3(3)	-37(4)
C(25)	31(3)	92(5)	66(4)	-14(3)	0(3)	-19(3)
C(26)	30(3)	68(4)	79(4)	-22(3)	-5(3)	-3(3)
C(27)	37(3)	42(3)	64(3)	-14(3)	-5(2)	-6(3)
C(28)	30(2)	30(3)	42(2)	-5(2)	-5(2)	-11(2)
C(29)	33(2)	35(3)	55(3)	-2(2)	-12(2)	-9(2)
C(30)	38(3)	46(3)	55(3)	-21(2)	0(2)	-11(3)
C(31)	39(3)	47(3)	38(2)	-14(2)	-8(2)	-12(3)
C(32)	36(3)	37(3)	37(3)	-9(2)	-5(2)	-16(2)
C(33)	40(3)	39(3)	42(3)	4(2)	-11(2)	-13(2)

C(34)	37(2)	37(3)	37(2)	-1(2)	-15(2)	-7(2)
C(35)	34(2)	39(3)	34(2)	-3(2)	-6(2)	-9(2)
C(36)	37(3)	48(3)	47(3)	-8(2)	-5(2)	-10(3)
C(37)	30(2)	50(3)	28(2)	3(2)	-4(2)	-17(2)
C(38)	35(3)	45(3)	38(2)	-13(2)	-1(2)	-19(2)
C(39)	37(3)	44(3)	52(3)	-12(2)	-7(2)	-9(3)
C(40)	56(3)	41(3)	80(4)	-5(3)	-19(3)	-8(3)
C(41)	56(4)	45(4)	80(4)	-27(3)	15(3)	-15(3)
C(42)	65(4)	65(4)	46(3)	-21(3)	11(3)	-30(4)
C(43)	46(3)	49(3)	39(3)	-10(2)	-2(2)	-20(3)
C(44)	34(2)	38(3)	34(2)	-9(2)	-6(2)	-11(2)
C(45)	42(3)	36(3)	40(3)	-4(2)	-12(2)	-10(2)
C(46)	45(3)	37(3)	36(2)	0(2)	-11(2)	-15(2)
C(47)	60(3)	34(3)	45(3)	-1(2)	-12(3)	-11(3)
C(48)	32(2)	34(3)	42(3)	5(2)	-5(2)	-7(2)
C(49)	47(3)	40(3)	34(2)	3(2)	-10(2)	-18(3)
C(50)	56(3)	68(4)	37(3)	6(2)	-13(2)	-25(3)
C(51)	69(4)	90(5)	50(3)	6(3)	-26(3)	-35(4)
C(52)	105(5)	65(4)	42(3)	1(3)	-21(3)	-40(4)
C(53)	100(5)	47(3)	40(3)	-3(2)	-13(3)	-21(4)
C(54)	68(4)	49(3)	40(3)	5(2)	-16(2)	-23(3)
N(7)	130(7)	81(5)	140(7)	2(5)	-30(6)	-41(5)
C(55)	86(6)	82(6)	114(7)	-36(5)	-36(5)	-13(5)
C(56)	96(7)	161(10)	123(8)	-58(7)	-33(6)	-21(7)
Cl(1)	48(1)	44(1)	44(1)	-11(1)	-16(1)	-7(1)
O(11)	61(3)	150(5)	74(3)	-19(3)	-14(2)	15(3)
O(12)	82(3)	62(3)	63(3)	-15(2)	-33(2)	-8(2)
O(13)	175(6)	56(3)	101(4)	-4(3)	-84(4)	-24(3)
O(14)	96(4)	112(4)	75(3)	12(3)	-27(3)	-49(3)
Cl(2)	37(1)	37(1)	55(1)	-2(1)	-9(1)	-8(1)
O(15)	55(2)	54(3)	123(4)	-11(2)	-3(2)	-27(2)
O(16)	53(2)	39(2)	66(2)	-1(2)	-4(2)	-11(2)
O(17)	54(2)	42(2)	90(3)	-15(2)	8(2)	-8(2)
O(18)	89(3)	93(4)	77(3)	-8(3)	-38(3)	16(3)
Cl(3)	45(1)	87(1)	63(1)	-24(1)	-11(1)	-11(1)
O(19)	64(3)	100(4)	77(3)	-9(3)	-26(2)	-30(3)
O(20)	69(3)	121(5)	107(4)	-40(3)	-16(3)	-43(3)
O(21)	136(7)	109(6)	331(13)	-62(7)	-52(7)	-12(6)
O(22)	301(12)	720(30)	63(4)	22(8)	-24(5)	-415(17)

---

**Tabelle I -12:** H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	X	Y	Z	U(eq)
H(2)	6592	4217	-193	45
H(3)	8059	2933	-1184	52
H(3N)	14620(60)	-760(50)	-900(30)	41
H(4)	9820	1178	-697	47
H(6A)	7610	4325	1722	48
H(6B)	6103	4834	1242	48
H(7A)	3864	4961	2282	43
H(7B)	5116	4993	2874	43
H(8)	2990	3434	3205	42
H(9A)	2848	5458	3937	49
H(9B)	1512	4719	4098	49
H(12)	6067	927	5028	55
H(13)	7525	13	6144	68
H(14)	7626	1082	7211	68
H(15)	6295	3060	7199	65
H(16)	4792	3976	6114	53
H(17A)	11221	618	1231	44
H(17B)	9897	-121	1357	44
H(18A)	11777	-1847	1015	50
H(18B)	13147	-1165	940	50
H(19)	12663	-2072	-502	45
H(20A)	13975	-3424	877	58
H(20B)	13783	-3890	33	58
H(23)	17202	-695	-1551	61
H(24)	19820	-662	-2196	82
H(25)	21905	-2325	-1980	75
H(26)	21415	-3992	-1070	71
H(27)	18815	-4007	-381	57
H(29)	9020	-2648	2587	49
H(30)	8768	-2653	1159	54
H(31)	7068	-1002	491	47
H(33A)	6468	-876	4008	48
H(33B)	8246	-1663	3933	48
H(34A)	10368	-859	3801	44
H(34B)	9575	-132	4590	44
H(35)	10655	880	2880	42
H(36A)	12200	409	4270	52



H(36B)	12680	1224	3414	52
H(39)	7755	4506	3355	52
H(40)	6345	6284	3845	71
H(41)	6462	6622	5230	73
H(42)	8045	5210	6096	68
H(43)	9558	3448	5576	52
H(44A)	4034	981	1457	41
H(44B)	5396	1692	1194	41
H(45A)	3884	2542	92	46
H(45B)	2859	1602	122	46
H(46)	5281	2052	-1268	46
H(47A)	1991	3120	-1039	56
H(47B)	3362	3578	-1705	56
H(50)	1156	1703	-3122	63
H(51)	785	631	-4123	79
H(52)	2510	-1234	-4337	80
H(53)	4521	-1995	-3505	74
H(54)	4839	-984	-2449	61
H(56A)	10162	5501	6973	122
H(56B)	11650	6058	6899	122
H(56C)	11524	5341	6171	122

---

## I.3 Röntgenstrukturanalyse von 49b

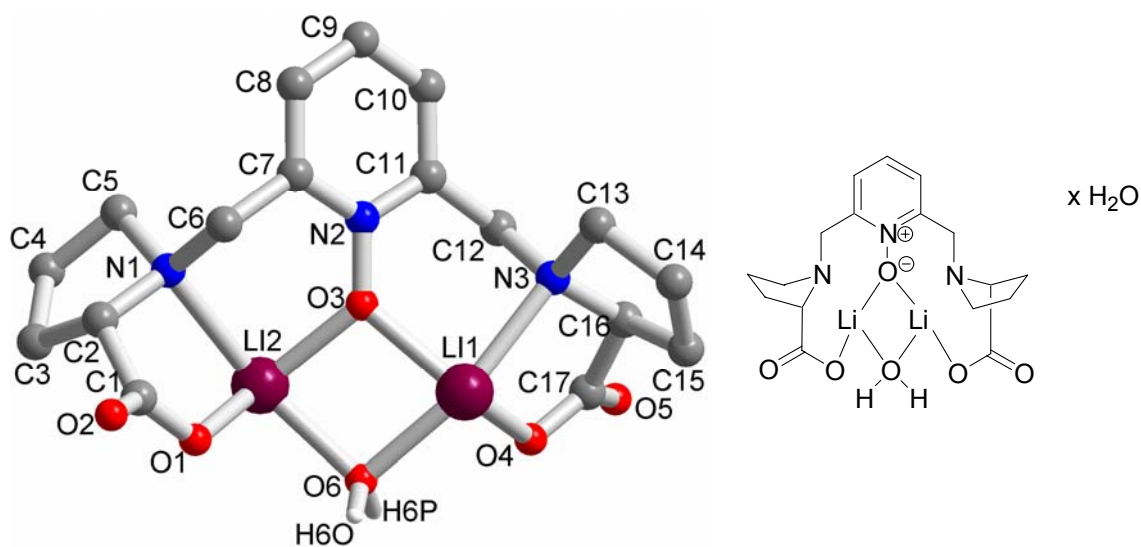


Tabelle I -13: Kristallstrukturdaten für 49b.

Crystal Data	
Empirical formula	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , 2(H <sub>2</sub> O)
Formula weight	397.28
Crystal size	0.191 x 0.076 x 0.034 mm
Crystal description	platelike
Crystal colour	colourless
Crystal system	Triclinic
Space group	P 1
Unit cell dimensions	a = 5.4282(6) Å    α = 75.406(10)° b = 9.4621(12) Å    β = 87.838(8)° c = 9.5612(9) Å    γ = 85.855(10)°
Volume	473.90(9) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.392 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.887 mm <sup>-1</sup>
F(000)	210
Data Collection	
Measurement device type	Oxford Diffraction Gemini Ultra
Measurement method	omega-scan
Temperature	123 K
Wavelength	1.54184 Å
Monochromator	graphite

Theta range for data collection	4.78 to 66.54°
Index ranges	-6<= <i>h</i> <=6, -10<= <i>k</i> <=11, -11<= <i>l</i> <=10
Reflections collected / unique	3376 / 1969 [R(int) = 0.0332]
Reflections greater $I > 2\sigma(I)$	1774
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.89406

### Refinement

Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Hydrogen treatment	
Data / restraints / parameters	1969 / 3 / 274
Goodness-of-fit on $F^2$	1.059
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0814
R indices (all data)	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0845
Absolute structure parameter	-0.1(2)
Largest diff. peak and hole	0.178 and -0.191 e. Å <sup>-3</sup>

**Tabelle I -14:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **49b**. Äquivalente isotrope U als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	X	Y	Z	U(eq)
O(1)	-3512(4)	-4672(2)	-7554(3)	33(1)
O(2)	-7403(4)	-3796(2)	-7994(3)	30(1)
O(3)	-95(4)	-4153(2)	-4754(2)	27(1)
O(4)	4079(4)	-7395(2)	-3571(2)	29(1)
O(5)	7874(4)	-7372(2)	-2742(2)	28(1)
O(6)	10327(4)	-6575(2)	-5824(2)	25(1)
N(1)	-2398(4)	-1945(3)	-7298(3)	23(1)
N(2)	-33(4)	-2950(3)	-4289(3)	24(1)
N(3)	2429(4)	-5476(3)	-1967(3)	22(1)
C(1)	-5159(5)	-3653(3)	-7911(3)	24(1)
C(2)	-4278(5)	-2106(3)	-8303(4)	25(1)
C(3)	-2977(6)	-1673(4)	-9776(4)	32(1)
C(4)	-1026(6)	-642(4)	-9599(4)	29(1)
C(5)	-1310(5)	-564(3)	-8028(4)	25(1)
C(6)	-3523(5)	-1939(3)	-5882(3)	26(1)
C(7)	-1689(5)	-1787(3)	-4810(3)	25(1)
C(8)	-1603(6)	-528(3)	-4337(4)	32(1)
C(9)	130(7)	-412(4)	-3359(4)	35(1)
C(10)	1765(6)	-1601(3)	-2865(4)	30(1)

C(11)	1689(5)	-2872(3)	-3320(3)	25(1)
C(12)	3500(5)	-4155(3)	-2826(4)	26(1)
C(13)	1073(5)	-5287(3)	-655(4)	27(1)
C(14)	1020(6)	-6841(4)	316(4)	33(1)
C(15)	3092(6)	-7728(4)	-288(4)	32(1)
C(16)	4413(5)	-6609(3)	-1429(3)	24(1)
C(17)	5582(5)	-7173(3)	-2685(3)	23(1)
Li(1)	10690(9)	-6337(5)	-3697(6)	23(1)
Li(2)	-10323(9)	-4302(6)	-6841(6)	27(2)
O(7)	-4625(4)	2538(2)	3683(3)	29(1)

**Tabelle I -15:** Bindungslängen von **49b** [Å].

Atome	Abstand	Atome	Abstand
O(1)-C(1)	1.256(4)	C(6)-C(7)	1.495(4)
O(1)-Li(2)#1	1.970(6)	C(7)-C(8)	1.381(4)
O(2)-C(1)	1.243(3)	C(8)-C(9)	1.380(5)
O(2)-Li(2)	1.915(6)	C(9)-C(10)	1.377(5)
O(3)-N(2)	1.325(3)	C(10)-C(11)	1.382(4)
O(3)-Li(1)#2	2.080(5)	C(11)-C(12)	1.496(4)
O(3)-Li(2)#1	2.045(6)	C(13)-C(14)	1.530(5)
O(4)-C(17)	1.263(3)	C(14)-C(15)	1.537(5)
O(4)-Li(1)#2	2.023(5)	C(15)-C(16)	1.515(5)
O(5)-C(17)	1.246(3)	C(16)-C(17)	1.532(4)
O(5)-Li(1)	1.947(5)	C(2)-H(2)	10.000
O(6)-Li(1)	2.120(6)	C(3)-H(3B)	0.9900
O(6)-Li(2)#3	2.135(6)	C(3)-H(3A)	0.9900
O(6)-H(6P)	0.83(4)	C(4)-H(4A)	0.9900
O(6)-H(6O)	0.81(4)	C(4)-H(4B)	0.9900
O(7)-H(7O)	0.91(5)	C(5)-H(5A)	0.9900
O(7)-H(7P)	0.87(5)	C(5)-H(5B)	0.9900
N(1)-Li(2)#1	2.370(6)	C(6)-H(6A)	0.9900
N(1)-C(6)	1.465(4)	C(6)-H(6B)	0.9900
N(1)-C(2)	1.469(4)	C(8)-H(8)	0.9500
N(1)-C(5)	1.471(4)	C(9)-H(9)	0.9500
N(2)-C(11)	1.359(4)	C(10)-H(10)	0.9500
N(2)-C(7)	1.372(4)	C(12)-H(12B)	0.9900
N(3)-C(12)	1.458(4)	C(12)-H(12A)	0.9900

N(3)-C(16)	1.473(4)	C(13)-H(13B)	0.9900
N(3)-Li(1)#2	2.280(6)	C(13)-H(13A)	0.9900
N(3)-C(13)	1.474(4)	C(14)-H(14B)	0.9900
C(1)-C(2)	1.524(4)	C(14)-H(14A)	0.9900
C(2)-C(3)	1.525(5)	C(15)-H(15A)	0.9900
C(3)-C(4)	1.532(5)	C(15)-H(15B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.524(5)	C(16)-H(16)	10.000

**Tabelle I -16:** Bindungswinkel von **49b** [°].

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(1)-O(1)-Li(2)#1	120.5(3)	C(9)-C(10)-C(11)	121.8(3)	N(3)-C(12)-H(12B)	109.00
C(1)-O(2)-Li(2)	142.6(3)	N(2)-C(11)-C(12)	118.4(3)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.00
N(2)-O(3)-Li(1)#2	130.6(2)	C(10)-C(11)-C(12)	122.3(3)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.00
N(2)-O(3)-Li(2)#1	127.7(2)	N(2)-C(11)-C(10)	119.2(3)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.00
Li(1)#2-O(3)- Li(2)#1	100.8(2)	N(3)-C(12)-C(11)	114.8(2)	C(14)-C(13)-H(13B)	111.00
C(17)-O(4)-Li(1)#2	118.5(2)	N(3)-C(13)-C(14)	104.1(3)	N(3)-C(13)-H(13A)	111.00
C(17)-O(5)-Li(1)	138.6(2)	C(13)-C(14)-C(15)	104.9(3)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.00
Li(1)-O(6)-Li(2)#3	96.7(2)	C(14)-C(15)-C(16)	105.1(3)	C(14)-C(13)-H(13A)	111.00
H(6O)-O(6)-H(6P)	103(4)	C(15)-C(16)-C(17)	115.2(3)	N(3)-C(13)-H(13B)	111.00
Li(1)-O(6)-H(6O)	113(3)	N(3)-C(16)-C(17)	109.8(2)	C(15)-C(14)-H(14B)	111.00
Li(1)-O(6)-H(6P)	109(3)	N(3)-C(16)-C(15)	102.8(2)	C(13)-C(14)-H(14B)	111.00
Li(2)#3-O(6)-H(6O)	116(3)	O(4)-C(17)-O(5)	126.3(3)	C(15)-C(14)-H(14A)	111.00
Li(2)#3-O(6)-H(6P)	119(3)	O(5)-C(17)-C(16)	118.3(2)	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.00
H(7O)-O(7)-H(7P)	103(4)	O(4)-C(17)-C(16)	115.3(2)	C(13)-C(14)-H(14A)	111.00
C(2)-N(1)-C(5)	103.9(2)	N(1)-C(2)-H(2)	109.00	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.00
C(5)-N(1)-Li(2)#1	125.5(2)	C(1)-C(2)-H(2)	109.00	C(16)-C(15)-H(15B)	111.00
C(2)-N(1)-C(6)	110.6(2)	C(3)-C(2)-H(2)	109.00	C(14)-C(15)-H(15A)	111.00
C(6)-N(1)-Li(2)#1	102.0(2)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.00	C(16)-C(15)-H(15A)	111.00
C(5)-N(1)-C(6)	113.7(3)	C(2)-C(3)-H(3A)	111.00	C(14)-C(15)-H(15B)	111.00
C(2)-N(1)-Li(2)#1	100.1(2)	C(4)-C(3)-H(3B)	111.00	N(3)-C(16)-H(16)	110.00
C(7)-N(2)-C(11)	120.7(3)	C(4)-C(3)-H(3A)	111.00	C(15)-C(16)-H(16)	110.00
O(3)-N(2)-C(7)	119.5(2)	C(2)-C(3)-H(3B)	111.00	C(17)-C(16)-H(16)	110.00
O(3)-N(2)-C(11)	119.8(2)	C(5)-C(4)-H(4A)	111.00	O(5)-Li(1)-O(6)	100.3(2)
C(12)-N(3)-C(13)	114.3(3)	C(3)-C(4)-H(4A)	111.00	O(3)#1-Li(1)-O(5)	115.2(3)
C(12)-N(3)-C(16)	109.7(2)	C(3)-C(4)-H(4B)	111.00	O(4)#1-Li(1)-O(5)	119.6(3)
C(13)-N(3)-Li(1)#2	122.9(2)	C(5)-C(4)-H(4B)	111.00	O(4)#1-Li(1)-O(6)	90.5(2)
C(12)-N(3)-Li(1)#2	101.9(2)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.00	O(6)-Li(1)-N(3)#1	154.3(3)
C(16)-N(3)-Li(1)#2	102.5(2)	N(1)-C(5)-H(5B)	111.00	O(3)#1-Li(1)-O(4)#1	125.2(3)
C(13)-N(3)-C(16)	104.6(2)	C(4)-C(5)-H(5A)	111.00	O(3)#1-Li(1)-N(3)#1	86.2(2)

O(1)-C(1)-C(2)	116.0(2)	C(4)-C(5)-H(5B)	111.00	O(4)#1-Li(1)-N(3)#1	78.91(19)
O(2)-C(1)-C(2)	117.9(2)	H(5A)-C(5)-H(5B)	109.00	O(5)-Li(1)-N(3)#1	105.3(3)
O(1)-C(1)-O(2)	126.1(3)	N(1)-C(5)-H(5A)	111.00	O(3)#1-Li(1)-O(6)	81.0(2)
N(1)-C(2)-C(1)	111.1(3)	C(7)-C(6)-H(6A)	109.00	O(3)#2-Li(2)-O(6)#4	81.4(2)
C(1)-C(2)-C(3)	114.4(3)	N(1)-C(6)-H(6B)	109.00	O(6)#4-Li(2)-N(1)#2	156.8(3)
N(1)-C(2)-C(3)	103.3(2)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.00	O(1)#2-Li(2)-O(3)#2	119.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)	105.1(3)	N(1)-C(6)-H(6A)	109.00	O(1)#2-Li(2)-N(1)#2	78.5(2)
C(3)-C(4)-C(5)	104.6(3)	C(7)-C(6)-H(6B)	109.00	O(3)#2-Li(2)-N(1)#2	86.1(2)
N(1)-C(5)-C(4)	103.8(3)	C(9)-C(8)-H(8)	119.00	O(2)-Li(2)-O(6)#4	104.4(3)
N(1)-C(6)-C(7)	112.9(2)	C(7)-C(8)-H(8)	119.00	O(1)#2-Li(2)-O(2)	125.9(3)
N(2)-C(7)-C(6)	118.1(3)	C(8)-C(9)-H(9)	121.00	O(2)-Li(2)-O(3)#2	114.1(3)
C(6)-C(7)-C(8)	122.5(3)	C(10)-C(9)-H(9)	121.00	O(2)-Li(2)-N(1)#2	98.5(3)
N(2)-C(7)-C(8)	119.4(3)	C(11)-C(10)-H(10)	119.00	O(1)#2-Li(2)-O(6)#4	90.7(2)
C(7)-C(8)-C(9)	121.3(3)	C(9)-C(10)-H(10)	119.00		
C(8)-C(9)-C(10)	117.6(3)	N(3)-C(12)-H(12A)	109.00		

**Tabelle I - 17:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\times 10^3 \cdot \text{\AA}^2$ ). Der anisotrope Auslenkungsfaktor-exponent hat die Form:  $-2\pi^2 [ (h \cdot a)^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	23(1)	29(1)	45(2)	-1(1)	-9(1)	-2(1)
O(2)	17(1)	39(1)	35(1)	-8(1)	-2(1)	-4(1)
O(3)	32(1)	21(1)	29(1)	-9(1)	-6(1)	3(1)
O(4)	22(1)	37(1)	30(1)	-12(1)	-5(1)	4(1)
O(5)	19(1)	28(1)	34(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
O(6)	16(1)	29(1)	31(1)	-9(1)	-2(1)	0(1)
N(1)	19(1)	27(1)	22(2)	-5(1)	0(1)	0(1)
N(2)	25(1)	23(1)	23(2)	-5(1)	2(1)	-1(1)
N(3)	18(1)	23(1)	24(2)	-6(1)	-1(1)	1(1)
C(1)	19(2)	29(2)	22(2)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C(2)	18(1)	28(2)	28(2)	-4(1)	-5(1)	1(1)
C(3)	34(2)	34(2)	27(2)	-4(2)	-2(1)	-6(1)
C(4)	24(2)	34(2)	27(2)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C(5)	20(1)	24(1)	29(2)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(6)	21(1)	28(2)	25(2)	-1(1)	3(1)	2(1)
C(7)	26(2)	26(2)	20(2)	-1(1)	2(1)	5(1)
C(8)	41(2)	25(2)	24(2)	0(1)	1(1)	8(1)
C(9)	51(2)	25(2)	31(2)	-10(1)	-3(2)	2(1)
C(10)	38(2)	27(2)	27(2)	-8(1)	-4(1)	-2(1)
C(11)	23(2)	24(2)	26(2)	-4(1)	1(1)	-3(1)

C(12)	22(2)	25(2)	29(2)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
C(13)	22(1)	32(2)	28(2)	-11(1)	0(1)	2(1)
C(14)	34(2)	37(2)	24(2)	-3(2)	4(1)	3(1)
C(15)	30(2)	31(2)	31(2)	-1(1)	1(1)	3(1)
C(16)	16(1)	28(1)	28(2)	-6(1)	-4(1)	1(1)
C(17)	20(2)	19(1)	27(2)	-3(1)	-6(1)	3(1)
Li(1)	19(2)	26(2)	23(3)	-4(2)	2(2)	0(2)
Li(2)	17(2)	29(3)	35(3)	-7(2)	-2(2)	-2(2)
O(7)	28(1)	28(1)	29(1)	-5(1)	-1(1)	1(1)

**Tabelle I - 18:** H-Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	X	Y	Z	U(eq)
H(2)	-5718	-1393	-8269	30
H(3A)	-4162	-1168	-10531	38
H(3B)	-2190	-2546	-10047	38
H(4A)	653	-1037	-9797	35
H(4B)	-1331	339	-10262	35
H(5A)	313	-494	-7620	30
H(5B)	-2416	289	-7939	30
H(6A)	-4350	-2861	-5500	31
H(6B)	-4802	-1119	-6000	31
H(6O)	9220(80)	-7090(40)	-5890(40)	30
H(6P)	11590(80)	-7030(40)	-6050(40)	30
H(8)	-2760	274	-4691	38
H(9)	193	456	-3038	42
H(10)	2978	-1547	-2193	36
H(12A)	4345	-4382	-3687	31
H(12B)	4768	-3876	-2246	31
H(13A)	-622	-4853	-886	32
H(13B)	1940	-4652	-183	32
H(14A)	-599	-7245	272	40
H(14B)	1333	-6852	1332	40
H(15A)	4236	-8247	485	38
H(15B)	2397	-8457	-720	38
H(16)	5702	-6186	-965	29
H(7O)	-4980(70)	2500(40)	4630(50)	34
H(7P)	-4380(70)	3460(50)	3320(40)	34

**J. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen**

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	<i>R, S</i>	absolute Konfiguration
AN	Acetonitril	RT	Raumtemperatur
Bn	Benzyl	<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
BOX	Bisoxazolin	THF	Tetrahydrofuran
<i>c</i>	Konzentration		
DC	Dünnschichtchromatographie		
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuß		
DMF	Dimethylformamid		
EE	Essigester		
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß		
eq	Äquivalente		
Et	Ethyl		
GC	Gaschromatographie		
HLPC	High Performance Liquid Chromatographie		
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie		
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl		
IR	Infrarotspektroskopie		
M	Molarität		
Me	Methyl		
MS	Massenspektroskopie		
N	Normalität		
NMR	Kern-Resonanz-Spektroskopie		
PE	Petrolether		
Ph	Phenyl		



## K. Publikationen

### Publikationen (Uni-Regensburg)

1) M. Seitz, A. Kaiser, A. Tereshchenko, C. Geiger, Y. Uematsu, O. Reiser, *Tetrahedron* **2006**, 62, 9973-9980: Modular synthesis of chiral pentadentate bis(oxazoline) ligands.

### Andere Publikationen

4) Tereshchenko, A. D.; Sysoiev, D. A.; Tverdokhlebov, A. V.; Tolmachev, A. A. *Synthesis* **2006**, 2, 349-353: A New Synthetic Approach to Pyrrolo[3,4-*a*]indolizines.

5) Tereshchenko A. D.; Tverdokhlebov A. V.; Tolmachev. A. A. *Synthesis* **2004**, 3, 373-376: A Facile Route to Pyrrolo[3',4':3,4]pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles, Novel Heterocyclic Derivatives.

## L. Curriculum Vitae

Alexander Tereshchenko  
geb. 15.08.1979 in der Ukraine

### ***Hochschulausbildung:***

- seit 03/2005** Promotion in Organischer Chemie an der Universität Regensburg bei Prof. Dr. Oliver Reiser  
*„Modulare Synthese neuer Pyridin-N-Oxid-Liganden – Darstellung von Komplexen und deren Einsatz in der Katalyse“*
- 10/2000 – 06/2001** Diplomarbeit in Organischer Chemie an der Schewtschenko-Universität Kiew (Ukraine) bei Prof. Dr. A. Yu. Kolendo  
*„Synthese und Modifikation von Monomeren und Polymeren auf der Grundlage von Sulfanilamiden mit 1 und 2  $\pi$ -Elektronensystemen“*
- 09/1996 – 06/2001** Studium Chemie, Schewtschenko-Universität Kiew (Ukraine)

### ***Schulbildung:***

- 09/1986 - 07/1996** Mittelschule Mirgorod (Ukraine)

### ***Stipendium:***

- 09/2005 – 06/2006** Forschungsstipendium von DAAD

## **M. Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken:

Herrn *Prof. Reiser* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, Stellung des Themas und sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen der Universität Regensburg für die Vermessung meiner Proben.

Herrn *Dr. Zabel* für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Dem *DAAD* für ein Forschungsstipendium.

Vor allem möchte ich mich bei den jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanken, die stets für eine angenehme und fördernde Arbeitsatmosphäre sorgten und bei allen fachlichen und außerfachlichen Belangen zur Seite standen.

*Klaus Döring, Georg Adolin, Robert Tomahogh und Andrea Roithmeier* für vielerlei Hilfestellungen während des Laboralltags

*Peter Kreitmeier, Kirsten Zeitler und Sabine Amslinger* für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Frau *Rotermund* und Frau *Ohli* für die Übernahme von organisatorischen Aufgaben, sowie für ihre freundliche und hilfsbereite Art.

*Alex, Inga, Hans* und vor allem *Julian* für sorgfältiges Korrekturlesen meiner Arbeit.

Insbesondere meinen Kollegen und Freunden *Gudi, Alex, Inga, Flo, Hans, Markus, Dominic, Tobias „Walter“, Valerio, Silvia, Won Boo, Anu, Julian, Michael, Michael „Tschernij“, Klaus, Andrea, Martin, Ludwig, Andreas, Sebastian, Yogesh, Kathrin* für die Unterstützung bei fachlichen Problemen sowie die netten Grillabende und andere gemeinsame Unternehmungen.

Meinen Laborkollegen *Julian, Won Boo, Dominic, Katja* und *Allan* für jede Menge Spaß im Labor und auf dem Gang. Unschätzbaren Dank verdient *Gudi* für ihre offenherzige Freundschaft und Unterstützung. (Ja tebe takozh kochaju! ☺)

*Matthias* und *Anna* für ihre Hilfe bei der Doktorfeier-Vorbereitung

Großer Dank gilt meiner Familie, die mich in allen Belangen förderten und ermutigten.